



Pedro Miguel Raimundo Parreira

Filmes Finos de Óxidos Metálicos

Estudo e Aplicações

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia de Materiais

Orientador: Professor Doutor Carlos Alberto Nunes de
Carvalho

Júri:

Presidente: Prof. Doutor João Paulo Miranda Ribeiro Borges

Arguente: Doutora Maria João Brites

Vogal: Prof. Doutor Carlos Alberto Nunes de Carvalho



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Dezembro 2011



Pedro Miguel Raimundo Parreira

Filmes Finos de Óxidos Metálicos

Estudo e Aplicações

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia de Materiais

Orientador: Professor Doutor Carlos Alberto Nunes de
Carvalho

Júri:

Presidente: Prof. Doutor João Paulo Miranda Ribeiro Borges

Arguente: Doutora Maria João Brites

Vogal: Prof. Doutor Carlos Alberto Nunes de Carvalho



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Dezembro 2011

Filmes Finos de Óxidos Metálicos

Estudo e Aplicações

Indicação dos direitos de cópia

© 2011 – All rights reserved. Pedro Miguel Raimundo Parreira.

Faculdade de Ciências e Tecnologia. Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Aos meus pais, à minha irmã e aos meus avós por tudo o que puseram à minha disposição e pelo apoio, ajuda e confiança que nunca me faltou.

Ao Afonso Alberty, ao Filipe Nunes, ao Gonçalo Rodrigues e ao João Valente pelo companheirismo e espírito de aventura sem os quais não teria sido possível finalizar este projecto.

Ao João Tiago Boucinha, ao Paulo Figueiras e ao João Carlos Rodrigues pela amizade e ajuda nos momentos em que mais precisei.

À Silvia Alessi por ter estado ao meu lado e pela confiança e força que demonstrou e que acabou por ser tão essencial.

Ao Prof. Doutor Nunes de Carvalho e ao Prof. Doutor Guilherme Lavareda pela inspiração, amizade e dedicação demonstrada, e por garantirem que nada me faltou durante todo este trabalho.

À Doutora Maria João Brites pela ajuda, compreensão e amizade demonstrada na última etapa do meu percurso.

Sumário

Nesta dissertação são apresentados alguns estudos sobre diferentes óxidos metálicos: Óxido de estanho (SnO_x), óxido de índio (InO_x), óxido de cobre (Cu_xO) e óxido de titânio (TiO_x). Com o óxido de estanho e o óxido de índio pretendeu-se averiguar a influência de diferentes tipos de recozimentos (diferentes atmosferas e temperaturas) nas suas propriedades optoelectrónicas. Foram estudados também vários parâmetros experimentais na tentativa de obter filmes finos condutores (tipo-n) e transparentes com bons valores de condutividade eléctrica e transmitância óptica no visível. Para o óxido de cobre o objectivo foi a determinação de condições experimentais que dão origem a um semiconductor transparente (do tipo-p) para futura integração em circuitos CMOS transparentes depositados à temperatura ambiente. Finalmente, é apresentado um estudo acerca de óxido de titânio nanoestruturado para integração em células fotovoltaicas de terceira geração. Para os óxidos de estanho, índio e cobre foi utilizado o sistema de evaporação térmica reactiva assistida por plasma enquanto que para o óxido de titânio foi utilizado um sistema de pulverização catódica reactiva pulsada. Para todos os materiais aqui apresentados foram desenvolvidas condições experimentais que por estarem associadas a baixas temperaturas possibilitam a deposição de filmes finos de óxidos metálicos em substratos flexíveis poliméricos.

Summary

This thesis describes several studies performed on some metal oxides, namely tin oxide (SnO_x), indium oxide (InO_x), copper oxide (Cu_xO) and titanium oxide (TiO_x). For the first two metal oxides the objective of the study was determining the influence that certain experimental parameters have on the final optoelectronic properties of such materials. Post deposition annealings were performed in an effort to determine the influence that different atmospheres and temperatures have on the material's physical properties. For the copper oxide, the purpose of the experiments was the determination of which experimental conditions yielded a stable over time p-type semiconducting film. This p-type material would later be incorporated in a p-type TFT and consequently the fabrication of transparent CMOS circuits at room temperature could be feasible. As for the titanium oxide, the objective was the preparation of nanostructured titania 1D films for third generation PV applications. For the tin, indium and copper oxides the deposition system consisted of plasma assisted reactive thermal evaporator without intentional substrate heating, while for the titania films a pulsed DC reactive sputtering (again, without substrate heating capabilities) system was used. All experimental deposition conditions developed for the materials mentioned are low temperature processes and therefore deposition on heat sensible polymeric flexible substrates is possible.

Contribuição e Publicações

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito dos seguintes projectos de investigação:

- 1) PTDC/EEA-ELC/74334/2006 – “Circuitos CMOS transparentes em películas finas”
- 2) PTDC/ENR/64909/2006 – “Células Solares com base em novos corantes orgânicos conjugados”
- 3) PTDC/CTM-CER/111590/2009 – “Materiais Orgânicos para Células Solares de Estado Sólido”

Artigos publicados em revistas internacionais:

- 1) J. Valente, G. Lavareda, O. Conde, P. Parreira, A. Amaral and C. Nunes de Carvalho, **“Role of rf power on the properties of undoped SnO_x films deposited by rf-PERTE at low substrate temperature”**
Surface and Coatings Technology 202, Issue 16 (2008), p. 3893.
- 2) P. Parreira, J. Valente, G. Lavareda, C. Nunes de Carvalho, A. R. Ramos, E. Alves, P. Brogueira and A. Amaral, **“Role of oxygen pressure on the properties of undoped tin oxide films deposited at low substrate temperature”**
Physica Status Solidi (a) 205, No 8 (2008), p. 1957.
- 3) C. Nunes de Carvalho, G. Lavareda, P. Parreira, J. Valente, A. Amaral and A. M. Botelho do Rego, **“Influence of oxygen partial pressure on the properties of undoped InO_x films deposited at room temperature by rf-PERTE”**
Journal of Non-Crystalline Solids 354, Issues 15-16 (2008), p. 1643.
- 4) P. Parreira, G. Lavareda, J. Valente, F.T. Nunes, A. Amaral and C. Nunes de Carvalho, **“Undoped InO_x films deposited by rf-PERTE at room temperature: Importance of Substrate”**
Journal of Nanoscience and Nanotechnology (2009), Vol 10, Issue 4, p. 2701-2704.

- 5) P. Parreira, G. Lavareda, J. Valente, F.T. Nunes, A. Amaral and C. Nunes de Carvalho
“Optoelectronic properties of transparent p-type semiconductor Cu_xS thin films“
Physica Status Solidi (a), 207, No 7 (2010), 1652-1654.
- 6) G. Lavareda, P. Parreira, J. Valente, F.T. Nunes, A. Amaral and C. Nunes de Carvalho
“Highly transparent undoped semiconducting ZnOx thin films deposited at room temperature by rf-PERTE - Influence of rf power“
Journal of Non-Crystalline Solids 356, Issues 28-30 (2010), p. 392-1394.
- 7) P. Parreira, G. Lavareda, A. Amaral, A.M. Botelho de Rego, O. Conde, J. Valente, F.T. Nunes, C. Nunes de Carvalho **“Transparent p-type Cu_xS thin films“**
Journal of Alloys and Compounds, 509 (2011) 5099-5104.
- 8) P. Parreira, E. Torres, C. Nunes, C. Nunes de Carvalho, G. Lavareda, A. Amaral and M. J. Brites
“Dye-sensitized 1D anatase TiO₂ nanorods for tunable efficient photodetection in the visible range”
(Sensors and Actuators B: Chemical, in press).

Artigos publicados ou apresentados em conferências:

- 1) V. Silvério, A. L.N. Moreira, V. Semião, C. N. Carvalho, G. Lavareda, P. Parreira and A. Amaral, **“Heat transfer investigations in micro-channel flows”**
15th Int Symp on Applications of Laser Techniques to Fluid Mechanics 2010, Portugal .

Simbologia e Notações

CMOS	– <i>Complementary Metal-Oxide Semiconductor</i>
IV	– infra-vermelho
DSC	– célula sensibilizado por corante (<i>dye sensitized cell</i>)
UV	– ultra-violeta
RF	– rádio frequência
PERTE	– <i>plasma enhanced reactive thermal evaporation</i>
SPUTTERING	– pulverização catódica
TFT	– transistor de filme fino (<i>thin film transistor</i>)
HTM	– condutor do tipo-p (<i>hole transport material</i>)
VARIAC	– transformador de tensão de saída variável
AC	– corrente alterna (<i>alternating current</i>)
DC	– corrente contínua (<i>direct current</i>)
MFC	– controlador de massa de ar (<i>mass flow controller</i>)
FPS	– imagens por segundo (<i>frames per second</i>)
ADATOMS	– átomos adsorvidos (<i>adsorbed atoms</i>)
TCO'S	– óxidos cond. e transparentes (<i>transp. and conductive oxides</i>)
BULK	– volume, 3D, interior, em grande quantidade
XPS	– <i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>
RBS	– <i>Rutherford Backscattering Spectroscopy</i>
BACKSCATTERED	– Retro Difundidos
AFM	– Microscopia de Força Atômica (<i>Atomic Force Microscopy</i>)
XRD	– Difrração de Raios-X (<i>X-Ray Diffraction</i>)
CVD	– Deposição Química de Vapores (<i>Chemical Vapour Deposition</i>)
PVD	– Deposição Física de Vapores (<i>Physical Vapour Deposition</i>)
ME	– Microscopia Electrónica
AF45	– Vidro sem íons alcalinos (<i>Alkali Free</i>)
VJ	– Vidro Janela (vidro “normal”)
PET	– Polímero Polietileno
FTO	– Óxido de Estanho dopado com Flúor (<i>fluorine doped tin oxide</i> – F:SnO ₂)
SEM	– Microscópio Electrónico de Varrimento (<i>Scanning Electron Microscope</i>)
TEM	– Microscópio Electrónico de Transmissão (<i>Transmission Electron Microscope</i>)
STEM	– Microscópio Electrónico de Varrimento e Transmissão (<i>Scanning Transmission Electron Microscope</i>)

ÍNDICE DE MATÉRIAS

Índice de Figuras	3
Índice de Quadros	5
1 – PERSPECTIVA HISTÓRICA	6
1.1 – Introdução	6
1.2 – Exemplos de Aplicações	7
2 - INTRODUÇÃO AOS FILMES FINOS	9
2.1 – Nucleação e Coalescência de Grão	9
2.2 – Taxa de Crescimento	11
3 – TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS.....	13
3.1 – Introdução	13
3.2 – Sistemas de Vácuo	13
3.3 – Sistema de Evaporação Térmica	15
3.4 – RF-PERTE	15
3.5 – SPUTTERING DC PULSADO REACTIVO	16
4 – FILMES FINOS DE ÓXIDOS METÁLICOS	19
4.1 – Contextualização	19
4.2 – Estudos desenvolvidos em Óxidos Metálicos	19
5 – ÓXIDO DE ESTANHO (SnO , SnO_2 e SnO_x)	21
5.1 – Introdução	21
5.2 – Procedimento Experimental e Resultados	21
6 – ÓXIDO DE ÍNDIO (In_2O_3 e InO_x)	25
6.1 – Introdução	25

6.2 – Procedimento Experimental e Resultados	26
6.2.1 – Recozimentos de filmes finos de InO _x	26
6.2.2 – Otimização das Condições Experimentais de Deposição.....	30
6.2.3 – Depósito de filmes finos de InO _x em Micro-Capilares de vidro	35
7 – ÓXIDO DE COBRE (Cu ₂ O, CuO e CuO _x)	41
7.1 – Introdução	41
7.2 – Procedimento Experimental e Resultados	42
7.3 – Sulfureto de Cobre	48
7.3.1 – Procedimento Experimental e Resultados	49
8 – ÓXIDO DE TITÂNIO (TiO ₂)	51
8.1 – Introdução	51
8.2 – Procedimento Experimental e Resultados	51
9 - CONCLUSÕES	58
9.1 – Conclusões Gerais	58
9.2 – Óxido de Estanho	61
9.3 – Óxido de Índio.....	62
9.4 – Óxido de Cobre	63
9.5 – Óxido de Titânio	64
9.6 – Comentário Final.....	65
10 – BIBLIOGRAFIA.....	66

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Michael Faraday.

Figura 1.2 – Constituição de um mostrador LCD.

Figura 2.1 – Comparação entre os diferentes mecanismos de crescimento de filmes finos.

Figura 2.2 – Comparação entre a morfologia obtida consoante as condições experimentais.

Figura 3.1 – *Mass Flow Controllers* equipados no sistema de *sputtering* utilizado.

Figura 3.2 – Cadinho de Tungsténio e medidor de corrente do sistema.

Figura 3.3 – Alvo de pulverização (cima) e porta amostras (em baixo).

Figura 5.1 – Condutividade em função da temperatura para os filmes de SnO_x .

Figura 5.2 – Transmitância óptica visível para os filmes de SnO_x .

Figura 6.1 – Espectro de Transmitância para filmes de InO_x - LOTE 1.

Figura 6.2 – Espectro de Transmitância para filmes de InO_x - LOTE 2.

Figura 6.3 – Condutividade em função da temperatura para o InO_x - LOTE 1.

Figura 6.4 – Condutividade em função da temperatura para o InO_x - LOTE 2.

Figura 6.5 – Variação da resistência folha com o tempo para o InO_x - LOTE 2.

Figura 6.6 – Espectro de Transmitância para o InO_x (CED #1).

Figura 6.7 – Condutividade em função da temperatura para o InO_x (#1).

Figura 6.8 – Condutividade em função da temperatura para o InO_x (#2).

Figura 6.9 – Espectro de transmitância para o InO_x sobre os diferentes substratos.

Figura 6.10 – Condutividade em função da temperatura para o InO_x sobre AF45 e PET.

Figura 6.11 – Imagens de SEM dos vários filmes de InO_x sobre diferentes substratos.

Figura 6.12 – 2 *frames* (com 5 de intervalo) ilustrando a posição relativa da bolha de vapor.

Figura 6.13 – Imagem de SEM obtida num dos tubos de secção circular.

Figura 6.14 – Bolha de água em ebulição após contacto com a lamela a elevadas temperaturas (200 °C).

Figura 6.15 – Porta amostras com os capilares prontos para depositar InO_x (diagrama).

Figura 6.16 – Relação entre a temperatura e a tensão aplicada para os vários lotes de depósitos.

Figura 7.1 – Aspecto do óxido de cobre (I) e (II).

Figura 7.2 – Variação do traçado de Tauc com o recozimento para um filme de CuO_x .

Figura 7.3 – Oxidação do cobre (350 °C), durante 5min (aprox.) ao ar.

Figura 7.4 – Traçado de Tauc para o CuO_x com diferentes recozimentos.

Figura 7.5 – Variação da condutividade em função da temperatura com o recozimento.

Figura 7.6 – Traçado de Tauc obtido em amostras segundo as condições de deposição óptimas de CuO_x .

Figura 7.7 – Transmitância de filmes de CuO_x .

Figura 7.8 – Variação da Condutividade em função da temperatura.

Figura 8.1 – Difractograma obtido recorrendo às condições experimentais óptimas.

Figura 8.2 – Morfologia do filme de TiO_2 obtido por *sputtering* quando observado por SEM.

Figura 8.3 – Curva j-V para a melhor DSC construída.

Figura 8.4 – Morfologia do filme de TiO_2 depositado sobre PET.

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 5.1 – Condições experimentais de deposição para o SnO_x .

Quadro 6.1 – Condições de recozimento para os dois lotes de amostras de InO_x .

Quadro 6.2 – Conjunto de condições de deposição de InO_x #1.

Quadro 6.3 – Conjunto de condições de deposição de InO_x #2.

Quadro 6.4 – Resistência eléctrica total para os vários lotes de capilares.

Quadro 7.1 – Condições experimentais óptimas de CuO_x .

Quadro 7.2 – Condições de recozimento e propriedades finais dos filmes de Cu_xS obtidos.

Quadro 8.1 – Condições experimentais óptimas para o TiO_2 .

1 - PERSPECTIVA HISTÓRICA

1.1 - Introdução

A tecnologia dos filmes finos é ao mesmo tempo uma forma de arte antiga e uma das mais recentes vertentes científicas.

Técnicas como o batimento do ouro, por exemplo, são praticadas há mais de quatro milénios. A grande maleabilidade do ouro permitiu que se pudessem cobrir peças com películas excepcionalmente finas, enquanto que a grande resistência à degradação química e o seu brilho característico garantiram o seu uso durante muito tempo. Foram os antigos egípcios os primeiros a dominar esta técnica, tendo inclusive sido encontrados exemplos de peças intactas que garantem um nível de conhecimento teórico-prático considerável acerca deste processo. Artefactos datados de 1500 a.C foram encontrados contendo filmes finos de ouro com espessuras que rondam os $0,3 \mu\text{m}$ (note-se que a espessura de um cabelo humano ronda os $75 \mu\text{m}$).

Nos dias de hoje, e através de processos puramente mecânicos, conseguem-se obter películas de ouro (e possivelmente de outros metais) com $0,1$ ou mesmo $0,05 \mu\text{m}$ de espessura. Tais películas (ou filmes finos) são praticamente invisíveis quando observadas de perfil, uma das razões para terem sido as primeiras amostras metálicas a serem observadas num microscópio electrónico de transmissão. Num contexto mais científico, o primeiro filme fino foi obtido por Faraday em 1857 [1]. Faraday fez explodir fios metálicos numa atmosfera de gases inertes. Só cerca de 30 anos depois é que se depositaram filmes



Figura 1.1 – Michael Faraday.

finos em vácuo recorrendo ao aquecimento por efeito de Joule. Durante as décadas seguintes, a tecnologia de filmes finos pouco avançou tendo ficado apenas no domínio académico devido essencialmente às dificuldades relacionadas com a tecnologia do vácuo. A primeira grande aplicação dos filmes finos consistiu em depositar películas condutoras e transparentes nas carlingas dos aviões durante a 2ª Grande Guerra. Tais películas eram capazes de desembaciar o vidro (através do aquecimento por efeito de Joule) sem perda de transparência, algo impossível

até então. [2] No entanto, e devido principalmente à diferença existente quer no comportamento quer nas propriedades dos filmes quando comparados com os seus parceiros em volume (normalmente designados por *bulk*), surgiu a necessidade de desenvolver uma nova panóplia de instrumentos de caracterização específicos para este tipo de morfologia. Pouco tempo depois tornou-se evidente que a tecnologia dos filmes finos daria origem a um campo de investigação e a um desenvolvimento muito próprio.

1.2 - Exemplos de Aplicações

À semelhança de outros materiais (como os plásticos por exemplo) foi no decorrer da segunda guerra mundial que os filmes finos sofreram um avanço tecnológico significativo. Como já foi mencionado, foram usados filmes finos transparentes para desembaciar janelas dos aviões de guerra. Contudo, as aplicações desta tecnologia não ficam por aí. O desenvolvimento da óptica e da fotografia esteve também muito ligado ao desenvolvimento da tecnologia dos filmes finos. O coeficiente de reflexão do vidro “normal, ou vidro janela” existente no início do século XX rondava os 4 %. Um dos primeiros objectivos dos cientistas da altura foi a diminuição desse coeficiente. A *Zeiss* patenteou em 1935 a deposição de vapores de CaF_2 em vácuo, capaz de reduzir a reflexão do vidro dos 4 para os 0,6 % por exemplo. Em 1938 conseguiram-se depositar 3 camadas sobrepostas, com resultados ainda melhores. Ainda nos dias de hoje, marcas fotográficas de qualidade anunciam os bons resultados dos seus grupos ópticos através da expressão “*multi-coated lens*”. Um outro exemplo de aplicações desta tecnologia é o espelho selectivo. Um espelho selectivo não é mais do que um espelho que tem comportamentos diferentes consoante o comprimento de onda que o ilumina. Através de filmes finos conseguiram-se fabricar espelhos em que o ultra-violeta ou o infravermelho é reflectido mas a luz visível não. Pode não parecer nada de excepcional, mas basta pensarmos no que seriam os modernos óculos de sol sem o filtro UV.

Nos dias que correm somos literalmente bombardeados com informação digital: tanto no trabalho como em casa, no telemóvel ou no computador. Não é algo completamente novo, mas sim um fenómeno que se tem vindo a instalar. Há quanto tempo é que somos dependentes do telemovel? E de dispositivos ligados à internet? *iPhones*? *Facebook*? Modificações socialmente complexas como esta não acontecem do dia para a noite nem devido apenas a uma tecnologia, mas sim devido à integração de vários avanços tecnológicos. Julgo que nos ultimos 50 anos, o

aumento exponencial do poder de processamento de informação, o aumento da largura de banda das comunicações e os ecrãs planos de altíssima qualidade são justos candidatos como responsáveis por permitirem esta mudança de comportamento. E é precisamente por causa dos mostradores digitais ou ecrãs planos que se pode dizer que, actualmente, os filmes finos estão em todo o lado.

Tal afirmação poderá parecer exagerada, mas se tivermos em conta que todos os mostradores de cristal líquido têm na sua composição pelo menos 2 filmes finos, provavelmente mudamos de perspectiva (Figura 1.2).

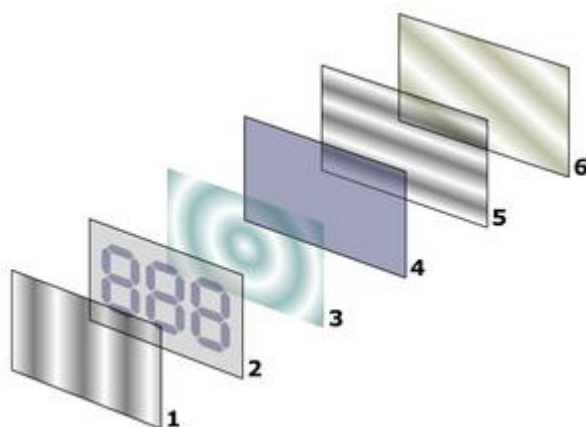


Figura 1.2 – Constituição de um mostrador LCD. As placas com os números 2 e 4 são filmes finos de ITO (*indium tin oxide*).

Desde os telemóveis às células solares, passando pelos relógios de pulso ou por computadores portáteis, os filmes finos revolucionaram de certa forma a nossa maneira de viver.

2 - INTRODUÇÃO AOS FILMES FINOS

2.1 - Nucleação e Coalescência de Grão

O interesse nos processos envolvidos na formação de filmes finos não é recente. Na realidade, surgiu pouco depois do aparecimento dos próprios filmes. Como é sabido, as propriedades físicas dos filmes finos poderão ser bem diferentes dos seus “parentes” em *bulk*, especialmente se as espessuras dos filmes forem muito reduzidas [3]. Tais diferenças ou anomalias estão relacionadas com a estrutura peculiar dos filmes, estando esta directamente relacionada com o tipo de técnica utilizada. Todas as transformações de fase na formação dos filmes envolvem fenómenos de nucleação e de crescimento de grão. Na maioria das técnicas disponíveis para a formação de filmes finos recorre-se à de um determinado elemento em vácuo, e à sua consequente condensação num substrato.

Durante as primeiras etapas da formação dos filmes, átomos ou moléculas no estado gasoso vão colidir e condensar na superfície do substrato. Nos instantes iniciais de qualquer condensação observa-se a formação de pequenas ilhas ou núcleos (ainda que com mobilidade) por toda a superfície do substrato. Este fenómeno dá origem, geralmente, a uma concentração uniforme de material no substrato. Continuando o processo verifica-se que a partir de uma certa altura o número de ilhas satura dando-se início ao aumento do tamanho relativo de cada uma. A etapa seguinte será a coalescência destas ilhas até que se forme uma rede de ilhas cada vez maior, deixando entre elas pequenos vazios que serão (ou não) preenchidos posteriormente. Continuando o depósito, os vazios tornar-se-ão cada vez menores até que se extinguem por completo.

Estes fenómenos (nucleação e coalescência) dão-se nos primeiros instantes de cada evaporação, geralmente nas primeiras centenas de angstroms de espessura [1]. Com o aumento do conhecimento nesta matéria, chegou-se à conclusão que os filmes finos podem ser formados de várias maneiras: em ilhas (ou *Volmer-Weber*), por camadas (ou *Frank-van der Merwe*) ou por um método misto designado por *Stranski-Krastanov*. A figura 2.1 ilustra tais mecanismos de formação de filmes:

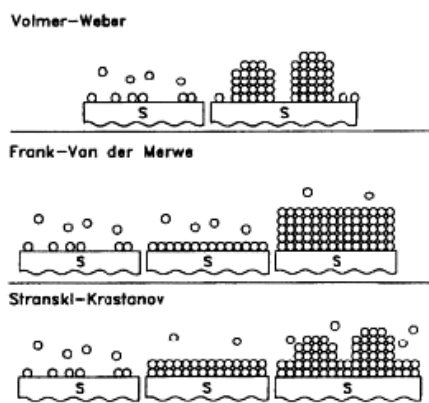


Figura 2.1 – Comparação entre os diferentes mecanismos de crescimento de filmes finos.

O crescimento em ilhas (*Volmer-Weber*) ocorre normalmente para elementos em que as ligações são mais fortes entre si do que com o substrato. Os núcleos crescem em três dimensões dando origem a estruturas que se assemelham a ilhas. Já no crescimento por camadas (*Frank-Van der Merwe*), a situação é diferente. As ligações são mais fortes entre a espécie evaporada e o substrato do que entre átomos da mesma espécie, dando por isso origem a um crescimento que é francamente bi-dimensional originando um filme composto por camadas planares planares. No ultimo caso, o crescimento do filme fino é um misto entre os dois anteriores. Isto é: a partir de um determinado número de camadas, este tipo de crescimento torna-se instável e dá origem ao crescimento por ilhas. O modo de crescimento *Stranski-Krastanov* é talvez o tipo (de crescimento) mais vulgar, tendo sido observado em vários sistemas independentemente da espécie evaporada.

A figura 2.2 traduz de uma maneira simplificada a influência que dois parâmetros experimentais “críticos” têm na morfologia dos filmes finos: a temperatura do substrato (eixo da direita) e a energia com que as partículas de material atingem a superfície do substrato (eixo da esquerda). No que toca à morfologia dos filmes finos ambos os parâmetros evoluem no mesmo sentido, ou seja, quanto mais elevada for a energia das partículas e quanto mais elevada for a temperatura de substrato mais denso será o filme obtido. Note-se que o eixo da temperatura relaciona a temperatura de substrato com a temperatura de fusão do material (T/T_m) a ser depositado. Quanto mais próximo da temperatura de fusão do material o substrato estiver, mais denso será o filme.

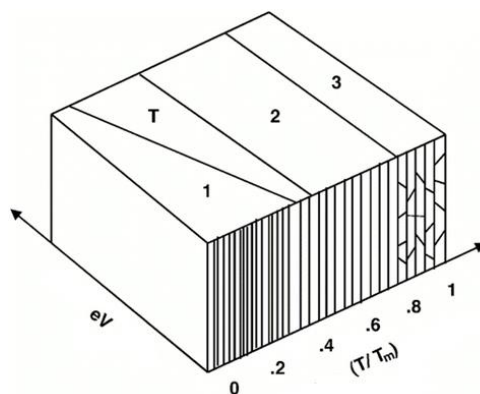


Figura 2.2 – Comparação entre a morfologia obtida consoante a temperatura de substrato (T/T_m) e a energia das partículas (em eV) que o atingem.

Modificações na energia das partículas apenas influencia o tipo de morfologia obtido para baixas temperaturas de substrato. No entanto, a energia das partículas está dependente de outros parâmetros, como por exemplo a pressão de deposição ou a corrente do plasma.

No ponto seguinte explica-se como a taxa de crescimento ou taxa de deposição influencia parâmetros como os descritos em cima e como isso poderá afectar a morfologia do filme obtido. Porém é de salientar que muitas vezes a morfologia do filme depende mais fortemente do material a depositar (directamente relacionado com o ponto de fusão do material) do que dos parâmetros experimentais escolhidos.

2.2 - Taxa de Crescimento

A taxa de crescimento ou taxa de deposição é talvez um dos parâmetros mais importantes quando se crescem filmes finos. Uma vez que as propriedades finais dos filmes são dependentes da espessura, para todos os sistemas, para todas as aplicações e para todos os materiais saber a taxa de crescimento é fundamental. Em sistemas desprovidos de plasma é possível medir a taxa de crescimento em tempo-real mas em sistemas que equipados com plasma nem sempre isso é possível. Normalmente (e mesmo quando se mede a taxa em tempo-real) após todas as deposições recorre-se a medidas de perfilometria para determinar a espessura verdadeira do filme. Com o aumento da taxa de deposição temos não só um aumento na energia das partículas

como também um aumento da temperatura de substrato. Se se tratar de uma evaporação, o cadinho irradia mais energia e se se tratar de um sistema de sputtering, por exemplo, o plasma em redor do alvo aproxima-se do substrato aquecendo-o. O próprio aumento da energia cinética das partículas também provocará um maior aquecimento assim que estas atingirem o substrato. Repare-se como um parâmetro comum como a taxa de deposição influencia fortemente o tipo de filme obtido através de alterações noutros parâmetros.

Aliás, em processos de deposição de filmes finos é quase impossível alterar um parâmetro experimental sem que se provoque uma alteração (mesmo que subtil) na maneira como os outros parâmetros se relacionam.

3 - TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS

3.1 – Introdução

Existem muitas técnicas para a deposição de filmes finos. Normalmente faz-se uma distinção grande entre métodos que envolvem mecanismos químicos (CVD) ou físicos (PVD). Uma vez que no decorrer dos estudos abordados nesta dissertação foram utilizados principalmente dois sistemas de deposição, optou-se por descrever sucintamente o seu princípio de funcionamento.

3.2 – Sistemas de Vácuo

À semelhança de todos os sistemas de deposição, o RF-PERTE está equipado com um sistema de vácuo. Um determinado volume diz-se em vácuo quando a densidade de partículas nele existente é inferior à que se encontra na atmosfera a pressões e temperaturas normais. Para medir o vácuo usa-se a pressão e não a densidade de partículas [4]. No nosso caso, o vácuo primário é assegurado por uma bomba rotatória *Edwards* E2M40, ao passo que o secundário por uma bomba difusora *Balzers* 200. O vácuo primário é iniciado com a bomba rotatória através de uma ligação directa à câmara (*ou bypass*), ao contrário do secundário que é conseguido com a bomba difusora. No início do vácuo secundário a bomba rotatória (que até aqui tinha apenas servido para evacuar a câmara) fará o *backing* à difusora através da troca de posição de duas válvulas de comutação. Existem contudo alguns sistemas de segurança: um interruptor bimetal e um pressostato. Estes sistemas cortam a alimentação eléctrica da bomba difusora se se verificar quer uma falha no fluido de bombeamento quer um corte na água de arrefecimento. Ainda relacionado com a segurança, a bomba rotatória está equipada com uma válvula magnética que isola o sistema de vácuo caso haja falta de electricidade, evitando assim a eventual migração de óleo para o seu interior. A câmara propriamente dita, é feita de vidro com a forma de uma redoma e volume aproximado de 0,09 m³ [5]. Com a actual configuração, conseguem-se obter pressões na ordem dos 10⁻⁶ mbar, valor suficiente para garantir que o sistema está limpo de contaminações. Já a monitorização da pressão está a cargo de um sensor *fullrange* da *Balzers*, evitando assim a comutação entre um *piranni* (para o vácuo primário, $\leq 10^{-3}$ mbar) e um *penning* (para o secundário). O leitor de pressão é também *Balzers*. O sistema conta ainda com

uma entrada de oxigénio regulada por uma válvula *HOOKE* de regulação fina que é antecedida por uma válvula de segurança *on/off*. O oxigénio puro (99,99 %) é proveniente de uma garrafa de 50,0 L comercial à qual está ligado um manoredutor. Desta forma, conseguem-se obter películas com vários graus de oxidação ou conforme as restantes variáveis do processo e finalidade do filme fino a produzir. Além disso, o sistema possui uma entrada de azoto controlada por uma válvula de agulha (com algum controlo) de modo a que se possa encher a câmara após cada processo.

O sistema de vácuo que está instalado no sistema de *sputtering* utilizado é composto por uma bomba rotatória (mod. RV3) e por uma turbomolécula (mod. EXT 255H), ambas da *Edwards*. As bombas estão ligadas em série, existindo uma válvula borboleta na ligação do sistema de bombeamento com a câmara de deposição. Trata-se de um sistema de vácuo muito mais simplificado que o que existe no RF-PERTE descrito atrás. Além disso, e porque se utiliza uma bomba turbomolecular gozamos de uma flexibilidade no que toca ao procedimento de ligar/desligar que não se tem com o uso de bombas difusoras. As bombas turbomoleculares são também bombas mais limpas (onde não há a eventual migração de vapores de óleo para o interior da câmara de deposição) e são capazes de operar com caudais de gases reactivos e de erosão muito superiores. Quanto à admissão de gases, podemos contar com dois controladores de massa de ar (MFC, ou *mass flow controllers*) da *Bronkhorst Hi-Tech* ligados a um *hub* da mesma marca. Os MFC (figura 3.1) estão calibrados consoante o gás utilizado, neste caso para o oxigénio e para o argon.



Figura 3.1 – *Mass Flow Controllers* equipados no sistema de *sputtering* utilizado.

3.3 – Sistema de Evaporação Térmica

Um sistema de evaporação térmica é provavelmente o mais simples dos sistemas de deposição de filmes finos. Não é mais do que a evaporação do material que se pretende depositar seguido da sua condensação num substrato colocado a uma certa distância e alinhado com o cadinho. À semelhança de tantos outros sistemas de deposição, o sistema de evaporação térmica funciona em vácuo secundário. A razão pela qual se necessita de vácuo está relacionada com o livre percurso médio dos átomos evaporados. Como o livre percurso médio das partículas é inversamente proporcional à pressão, sem uma pressão várias ordens de grandeza abaixo da pressão atmosférica as espécies evaporadas não tem um livre percurso médio suficiente para atingirem e condensarem-se no substrato. Optou-se por não descrever em pormenor o sistema de evaporação térmica já que o RF-PERTE não é mais do que um sistema destes mas com a adição de um plasma que o torna mais reactivo.

A descrição seguinte resume todos os componentes individuais que constituem este tipo de sistema de deposição.

3.4 - RF-PERTE

No sistema RF-PERTE a instalação eléctrica pode ser dividida em três subsistemas independentes: o sistema eléctrico do forno, o do cadinho e o sistema de rf relativo ao plasma. O sistema do forno é composto essencialmente por um *variac Zenith* de modo que a corrente possa ser controlada. A corrente eléctrica atravessa uma resistência de Cromo-Níquel no interior do forno aquecendo-a por efeito de Joule. De maneira análoga, a corrente que atravessa o cadinho (que contém o material a evaporar) pode ser controlada por um segundo *variac* de dimensões maiores igualmente ligado a um transformador que, neste caso, aumenta a corrente a custo de uma diminuição da tensão. O sistema do forno funciona regra geral com valores de corrente situados entre os 2 e os 3 A ao passo que o sistema do cadinho situa-se entre os 180 e os 260 A. De referir que existe um sistema para monitorizar a corrente que atravessa o cadinho. Isto é, através da indução electromagnética pode-se monitorizar a corrente que atravessa o cabo que alimenta o cadinho.

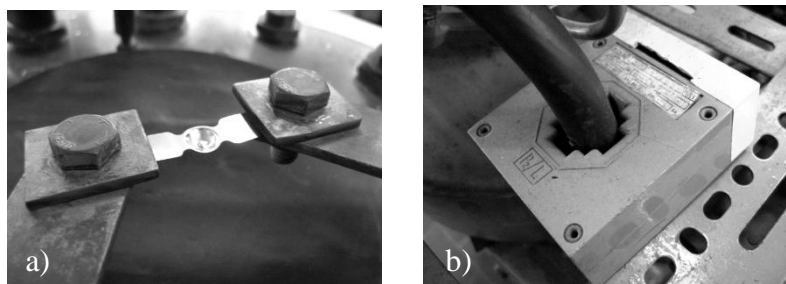


Figura 3.2 – Cadinho de Tungsténio (a) e transdutor de corrente do sistema (b).

A passagem de corrente (AC) gera um campo magnético oscilatório em redor do cabo. Um segundo campo magnético surge para contrariar o primeiro, produzindo uma corrente que pode ser medida por um multímetro ou pelo amperímetro convencional montado no sistema (ver figura 3.2). Para a ignição do plasma, recorremos a um gerador de radio-frequência da *Dressler* ligado a uma grelha no interior da câmara e a uma *matching-box* (também da *Dressler*) de modo a que as potências (incidente e reflexa) possam ser maximizadas e minimizadas, respectivamente. Ou seja, a função da *matching-box* é fazer coincidir a impedância de carga do plasma com a do gerador RF minimizando assim a potência reflectida.

3.5 - SPUTTERING DC PULSADO REACTIVO

Um sistema de *sputtering* ou pulverização catódica envolve fenómenos bastante diferentes do sistema de evaporação térmica reactiva explicado anteriormente. O mecanismo de “transferência” do material da origem até ao substrato envolve nitidamente outros princípios físicos. Um gás de erosão, normalmente Argon, é introduzido na câmara de deposição onde irá pulverizar a superfície do alvo (que é composto pelo material a depositar) arrancando átomos ou aglomerados de átomos que irão depositar-se no substrato. Este fenómeno de pulverização do alvo torna-se possível através da ionização de um plasma de Argon ou de uma mistura de Argon e outros gases (*sputtering* reactivo). Os iões de Argon são acelerados para o alvo através de um campo eléctrico, arrancando no impacto átomos do material que compõe o alvo. A energia

cinética das partículas ou átomos provenientes do alvo é directamente proporcional à energia que os iões de Argon tinham no momento da colisão com o alvo. Quanto maior for a tensão aplicada ou quanto mais baixa for a pressão do processo, mais energéticas são as partículas quando atingem o alvo. Dependendo do objectivo pode-se introduzir ou não gases reactivos (como o oxigénio, por exemplo) dando origem a um pulverização catódica reactiva capaz de depositar óxidos metálicos, por exemplo.

No sistema de *sputtering* utilizado, não existe uma instalação eléctrica propriamente dita. A fonte de pulverização, que é o único componente eléctrico do sistema, é uma *DC Pinnacle Plus* da *Advanced Energy*. Esta fonte de pulverização provou ser a parte funcional mais importante deste sistema de deposição. Além de ser completamente configurável, conta com uma estabilidade que nos é muito favorável. A pulverização reactiva usando uma fonte DC sem ser pulsada é complicadíssima senão mesmo impossível. Com esta fonte, não se detectou absolutamente nenhum problema em todos os depósitos efectuados mesmo com condições experimentais e materiais muito diferentes.

Retirar a influência experimental que as fontes de pulverização têm nas propriedades dos materiais provou-se muito favorável. Com a actual configuração, o alvo situa-se a cerca de 15 cm do porta amostras, como se pode observar na figura 3.3.



Figura 3.3 – Alvo de pulverização (cima) e porta amostras (em baixo).

FILMES FINOS DE ÓXIDOS METÁLICOS

Embora não tenha sido utilizado, é importante mencionar que o porta-substratos tem a capacidade de ser aquecido com uma resistência eléctrica existente no interior. Para todos os materiais depositados com o auxílio deste sistema, não foi utilizado nenhum aquecimento intencional do substrato. Contudo, se o objectivo passar pela deposição de filmes finos muito densos, talvez o aquecimento do substrato se verifique como essencial.

4 - FILMES FINOS DE ÓXIDOS METÁLICOS

4.1 - Contextualização

A observação que um filme fino podia ser transparente e ao mesmo tempo condutor eléctrico foi feita por Bädaker em 1907, quando conseguiu preparar filmes de CdO_x (óxido de Cádmio) através da oxidação térmica de filmes de Cd obtidos por *sputtering*. Contudo, este assunto permaneceu no domínio académico até cerca de 1940 (coincidindo com a 2ª Grande Guerra) altura em que a indústria aeronáutica começou a necessitar de tais filmes para desembaciar as carlingas dos aviões. Com o interesse crescente na interacção da luz com a electricidade, começaram a desenvolver-se materiais e técnicas para a produção de filmes finos transparentes e condutores. Nos dias de hoje, existem vários materiais com essas propriedades, como o ITO, o InO_x , o FTO, o SnO_x e o ZnO_x por exemplo [1]. Aliás, nos dias que correm as aplicações dos óxidos transparentes são inúmeras, se não considerarmos apenas a utilização como TCO. Exemplos de aplicações onde são empregues filmes finos de óxidos metálicos são tão variadas como por exemplo: sensores de gás [6-10], TFT's [11-13], espelhos selectivos [14, 15], guias de onda [1], camadas anti-estáticas [1] e materiais para fotocatalise [16, 17].

4.2 – Estudos desenvolvidos em Óxidos Metálicos

No decorrer dos capítulos seguintes serão apresentados vários estudos relativos a quatro óxidos metálicos diferentes: óxido de estanho (SnO_x), óxido de índio (InO_x), óxido de cobre (CuO_x) e óxido de titânio (TiO_2). Todos os estudos efectuados tiveram como objectivo tentar perceber até que ponto os materiais mencionados podem ser desenvolvidos, otimizados e integrados em diferentes aplicações.

Com os óxidos de estanho e de índio o objectivo foi o estudo e optimização dos parâmetros experimentais que dão origem a materiais condutores e transparentes, necessários em aplicações tão variadas como por exemplo monitores de ecrã plano, células solares de películas finas ou desembaciadores transparentes. Com estes óxidos metálicos conseguem-se obter bons valores de condutividade eléctrica enquanto se mantém a transparência no visível devido a essencialmente ao elevado valor do hiato óptico (≥ 3 eV) e a desvios subtis na sua

estequiometria. Durante a deposição são introduzidas lacunas de oxigénio que irão actuar como dadores fazendo que com o material fique eléctricamente condutor (tipo-n) sem que perca transmitância óptica no visível. Um desvio excessivo na estequiometria provocará uma acentuada diminuição da transmitância óptica enquanto que um desvio demasiado subtil irá dar origem a um material eléctricamente mais resistivo. Se a quantidade de lacunas de oxigénio continuar a diminuir o material deixará de ser condutor passando a semiconductor, e se completamente extintas o material tornar-se-á isolante (perfeitamento estequiométrico). As condições de deposição têm por isso de ser controladas com precisão de modo que se obtenham materiais com ambas as propriedades.

Com o óxido de cobre o objectivo passou pela tentativa de desenvolvimento de um semiconductor transparente e do tipo-p que fosse depositado à temperatura ambiente. Este semiconductor poderá depois ser integrado num TFT do tipo-p tornando possível o fabrico de circuitos CMOS transparentes à temperatura ambiente. Neste material, a condução do tipo-p é conseguida através da introdução de lacunas de cobre que actuam como impurezas aceitadoras. Uma vez que o óxido de cobre é um óxido metálico com um hiato relativamente reduzido (1,2 a 2,0 eV, consoante o estágio de oxidação) a transmitância óptica seria atribuída a um de dois fenómenos: ou se depositam materiais com propriedades eléctricas excepcionais em camadas extremamente finas e por isso transparentes, ou recorre-se a elementos adicionais que serão introduzidos como impurezas substitucionais durante ou após a deposição, como por exemplo o Alumínio.

Para o óxido de titânio o trabalho desenvolvido teve como objectivo a obtenção de filmes com uma morfologia adequada à utilização deste material como eléctrodo transparente e nanoestruturado em DSCs. Nas DSCs a função do óxido metálico óxido de titânio (sob a forma de anatase) está mais relacionada com a morfologia e com a área superficial específica do que com qualquer outra propriedade, nomeadamente a estequiometria. O trabalho centrou-se na obtenção de condições experimentais de deposição que dão origem a eléctrodos com uma nanoestrutura adequada e na sua caracterização morfológica e estrutural. Estes eléctrodos foram integrados em células fotovoltaicas sensibilizadas por corante e a sua caracterização eléctrica será apresentada e relacionada com as propriedades morfológicas dos filmes.

5 - ÓXIDO DE ESTANHO (SnO , SnO_2 e SnO_x)

5.1 - Introdução

O óxido de estanho foi um dos primeiros óxidos condutores e transparentes a ser comercializado em larga escala [18]. Propriedades como a elevada condutividade eléctrica, elevada transmitância óptica, boa estabilidade química e grande reflexão ao infra-vermelho fizeram do óxido de estanho um dos materiais mais estudado em filmes finos [18]. O SnO tem um ponto de fusão de cerca de 1080 °C enquanto que no SnO_2 o ponto de fusão é de 1630 °C. Quanto a valores de hiato óptico, o SnO tem cerca de 2,5 – 3 eV e o SnO_2 cerca de 3,6 eV [19-21]. À semelhança do ITO (que será abordado no capítulo seguinte) o óxido de estanho dopado com flúor (F:SnO_2 ou FTO) é provavelmente um dos óxidos transparentes e condutores mais utilizados hoje em dia. Existem muitas técnicas para a preparação de óxido de estanho com boas características como por exemplo: evaporação térmica reactiva [1, 22], DC e RF *sputtering* [1, 23], CVD [24], *dip-coating* [25] e *spray pyrolysis* [1, 26] entre outras.

O trabalho desenvolvido com o óxido de estanho não dopado baseou-se no estudo das condições experimentais que dão origem a filmes com boas propriedades eléctricas e ópticas. Durante todo o trabalho não se recorreu a nenhum elemento dopante, e por isso a optimização passou pelo acerto da estequiometria do material. O sistema de deposição utilizado foi o RF-PERTE, e os parâmetros em estudo foram a pressão parcial de oxigénio e a potência de RF do plasma. Ambos os parâmetros estão directamente relacionados com o nível de oxidação do material, isto é, estão directamente relacionados com a estequiometria e por isso com o número de lacunas de oxigénio disponíveis. Como vai ser comprovado de seguida, uma alteração das condições de deposição que influenciam a estequiometria do material vai provocar uma grande alteração nas suas propriedades optoelectrónicas finais.

5.2 - Procedimento Experimental e Resultados

O estudo no SnO_x foi tentar perceber qual a influência que a pressão parcial de oxigénio tem nas propriedades ópticas e eléctricas deste tipo de filmes. Para tal, realizaram-se quatro depósitos onde a única alteração foi a pressão parcial de oxigénio na câmara. A variação nas propriedades

optoelectrónicas do filme dever-se-á exclusivamente a esta alteração nas condições experimentais já que tudo o resto permaneceu constante. O conjunto de condições experimentais seguido (com excepção da pressão parcial, claro) foi desenvolvida num estudo prévio em que se determinou-se que a temperatura de substrato mínima necessária para boas propriedades é de 140 °C e a potência de RF é de 60 W.

Uma vez que a pressão parcial de oxigénio quadruplicou (desde os $1,5 \times 10^{-4}$ até aos $6,0 \times 10^{-4}$ mbar) optou-se por fazer variar também o diferencial de evaporação para suprimir a redução no livre percurso médio. Foi uma variação muito subtil (na ordem das duas décimas), para evitar que a variação das propriedades se devesse a isso e não às diferentes pressões parciais.

Quadro 5.1 – Condições experimentais de deposição para o SnO_x ($T_{\text{subs}} = 140$ °C e $P_{\text{RF}} = 60$ W).

Referência	Pressão Parcial O_2 (mbar)	Diferencial de Evaporação
PP_ SnO_x 1	$1,5 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^{-2}$
PP_ SnO_x 2	$3,0 \times 10^{-2}$	$1,35 \times 10^{-2}$
PP_ SnO_x 3	$4,5 \times 10^{-2}$	$1,4 \times 10^{-2}$
PP_ SnO_x 4	$6,0 \times 10^{-2}$	$1,45 \times 10^{-2}$

No quadro 5.1 é apresentado o conjunto de condições experimentais seguido para os filmes finos de SnO_x depositados no sistema RF-PERTE a baixas temperaturas. Nos gráficos que se seguem estão resumidas as propriedades finais obtidas para os filmes de SnO_x depositados segundo as condições anteriormente referidas. O primeiro gráfico (figura 5.1) apresenta os resultados da condutividade em função da temperatura e o segundo (figura 5.2) a transmitância óptica (288-2500 nm) dos filmes obtidos. Repare-se que embora existam diferenças nas propriedades ópticas a grande variação deu-se no valor da condutividade em função da temperatura. Isto é: uma pequena alteração na estequiometria não influenciou a transmitância de uma forma significativa mas provocou alterações de uma ordem de grandeza no valor da condutividade eléctrica. Como será demonstrado noutros estudos e noutros materiais, as propriedades eléctricas são as mais sensíveis a alterações nos parâmetros experimentais. Aliás, para alterações muito subtis no nível de oxidação do filme fino (não apenas para SnO_x) as medidas eléctricas são as únicas que evidenciam alguma alteração.

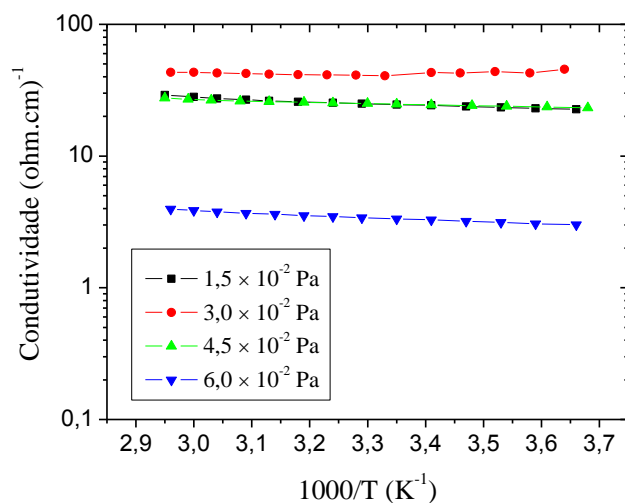


Figura 5.1 – Condutividade em função da temperatura para os filmes de SnO_x depositados a diferentes pressões parciais de O₂.

Atendendo à figura 8 a pressão parcial de oxigénio que dá origem aos filmes finos de óxido de estanho mais condutores é cerca de $3,0 \times 10^{-2}$ Pa. Com esta pressão parcial a condutividade eléctrica à temperatura ambiente é de cerca de $50 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$.

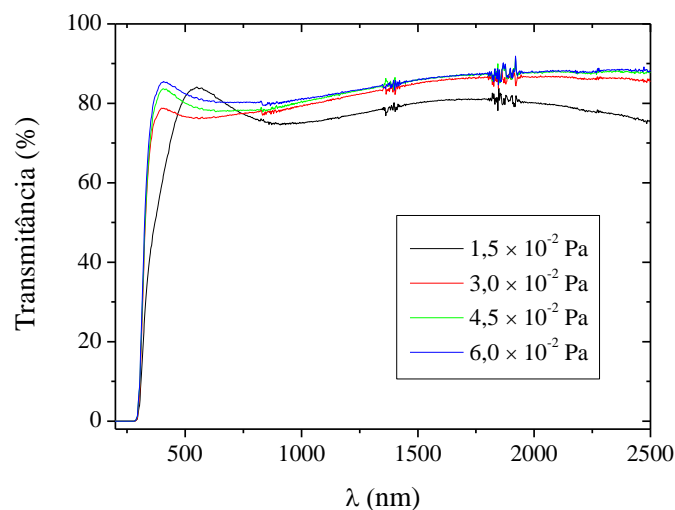


Figura 5.2 – Transmissão óptica visível para os filmes de SnO_x depositados a diferentes pressões parciais de O₂.

De acordo com as figuras 5.1 e 5.2 a amostra de SnO_x com melhores propriedades eléctricas é neste caso a que goza da pior transmitância óptica. Claro está que as diferenças neste gráfico são muito menores do que no da condutividade eléctrica. Ainda assim, é um resultado expectável uma vez que o filme menos transparente terá à partida menos oxigénio incorporado e assim sendo terá mais lacunas de oxigénio disponíveis para a condução eléctrica.

6 - ÓXIDO DE ÍNDIO (In_2O_3 e InO_x)

6.1 - Introdução

O óxido de índio é, à semelhança do SnO_x , um condutor transparente do tipo-n. O mecanismo de condução é em tudo indêntico, ou seja, são as lacunas de oxigénio introduzidas durante (ou depois) da deposição as responsáveis pela condutividade eléctrica. A principal diferença prende-se com as propriedades finais de ambos os materiais. O óxido de índio tem um hiato óptico directo de 3,75 eV e um indirecto que ronda os 2,7 eV [27, 28]. O ponto de fusão deste óxido metálico é de cerca de 1900 °C. Com o óxido de índio conseguem-se obter filmes com resistividades aproximadas a $2 - 3 \times 10^{-4}$ ohm.cm para filmes de 300 nm e com 85% de transmitância, ou seja conseguem-se as duas propriedades principais com valores excepcionais [1, 29]. Além disso, o InO_x tem a vantagem de permitir ser depositado à temperatura ambiente enquanto que o SnO_x necessita de alguma temperatura de substrato (isto considerando óxidos não dopados). À semelhança do óxido de estanho abordado no capítulo anterior, existem também muitas técnicas para a preparação do filmes finos de InO_x com boas propriedades optoelectrónicas: por *sputtering* [1, 30], evaporação térmica reactiva [1, 9, 27], *sol-gel* [31] ou CVD [1, 32]. É importante referir-se que a principal desvantagem tanto do ITO como do InO_x é o preço elevado do índio metálico de elevada pureza. Nesse campo, tanto o SnO_x como o ZnO_x por exemplo, apresentam grande vantagem já que são materiais muito mais económicos.

Numa primeira instância, o trabalho com o óxido de índio não dopado baseou-se em recozimentos a diferentes temperaturas e atmosferas, numa tentativa de perceber a razão pela qual alguns filmes de InO_x apresentam-se escurecidos. Numa parte intermédia, o trabalho baseou-se na obtenção de condições experimentais no RF-PERTE que dão origem a filmes finos com os melhores valores de condutividade eléctrica e transmitância óptica no visível quando depositados à temperatura ambiente. Os parâmetros em estudo foram a potência de RF, o diferencial de evaporação e o tipo de substrato utilizado, nomeadamente: PET, c-Si, AF45 e vidro normal (VJ). À semelhança do que aconteceu com o óxido de estanho não dopado, irão ser apresentados os resultados onde se comprará que o controlo preciso das condições de deposição é crítico para a obtenção de filmes com boas propriedades optoelectrónicas. Na parte final do trabalho foram também depositados filmes de InO_x com boas propriedades optoelectrónicas em tubos capilares de vidro com o intuito de os aquecer por efeito de Joule. A

escolha de filmes de InO_x para fornecer o aquecimento por efeito de Joule está relacionada com a sua transparência já que se pode observar o comportamento do fluido no interior dos capilares enquanto é vaporizado. Este estudo fez parte de uma cooperação estabelecida com IN+, do departamento de Engenharia Mecânica do IST.

6.2 - Procedimento Experimental e Resultados

6.2.1 - Recozimentos de filmes finos de InO_x

O primeiro desafio foi averiguar a razão pela qual alguns filmes de InO_x saíam acidentalmente escurecidos se se tinha respeitado o conjunto de condições experimentais já desenvolvido. Foi sugerido que comesse o estudo fazendo o recozimento dos filmes escurecidos (em vácuo e à pressão atmosférica) para tentar determinar a razão de tal fenómeno. As amostras iniciais consistiam em dois vidros de $10 \times 10 \text{ cm}^2$ onde já tinham sido depositados filmes finos de InO_x . Começou-se por fazer dois lotes de amostras: 1 e 2, de A a D, num total de 8 amostras. O quadro 6.1 resume as condições de recozimento efectuado em cada amostra.

Quadro 6.1 – Condições de recozimento para os dois lotes de amostras de InO_x .

Amostra	Pressão	Temperatura (°C)	Tempo (h)
1A (Lote 1,	---	---	---
1B	Atmosférica	250	3
1C	10^{-2}	250	3
1D	10^{-2}	350	3
2A (Lote 2,	---	---	---
2B	10^{-2}	350	1
2C	10^{-2}	350	3
2D	10^{-2}	350	5

Apresentado o resumo das condições experimentais dos recozimentos, resta saber como variaram as propriedades ópticas e eléctricas dos filmes. As figuras 6.1 e 6.2 traduzem as variações verificadas.

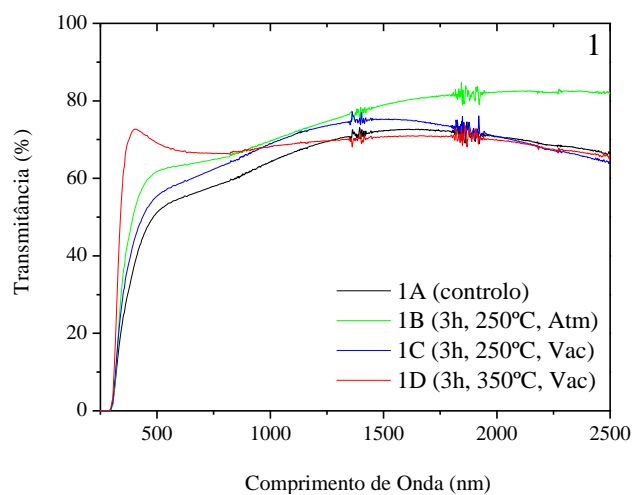


Figura 6.1 – Espectro de Transmissão para filmes de InO_x submetidos a diferentes condições de recozimento - LOTE 1.

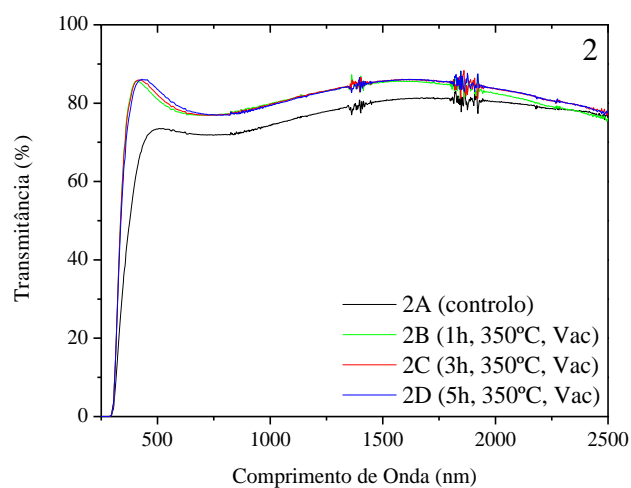


Figura 6.2 – Espectro de Transmissão para filmes de InO_x submetidos a diferentes condições de recozimento - LOTE 2.

Do ponto de vista das propriedades eléctricas, chegou-se à conclusão que os recozimentos efectuados em vácuo melhoram a condutividade enquanto que os efectuados à pressão atmosférica tornam os filmes de InO_x mais resistivos com um aumento também na energia de activação. À temperatura de 350 °C, os filmes adsorvem ou libertam oxigénio conforme a concentração da atmosfera envolvente. Como neste tipo de filmes são as lacunas de oxigénio as responsáveis pela condução eléctrica, uma adsorção ou libertação de oxigénio provoca inevitavelmente alterações nas propriedades eléctricas. As figuras 6.3 e 6.4 ilustram melhor este fenómeno:

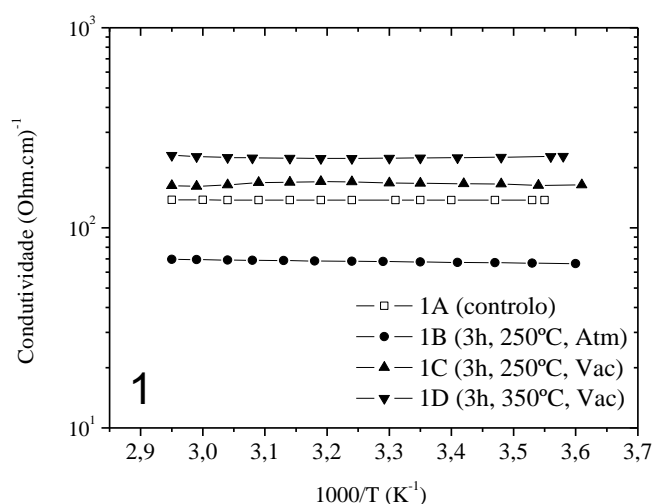


Figura 6.3 – Condutividade em função da temperatura para o InO_x submetidos a diferentes condições de recozimento - LOTE 1.

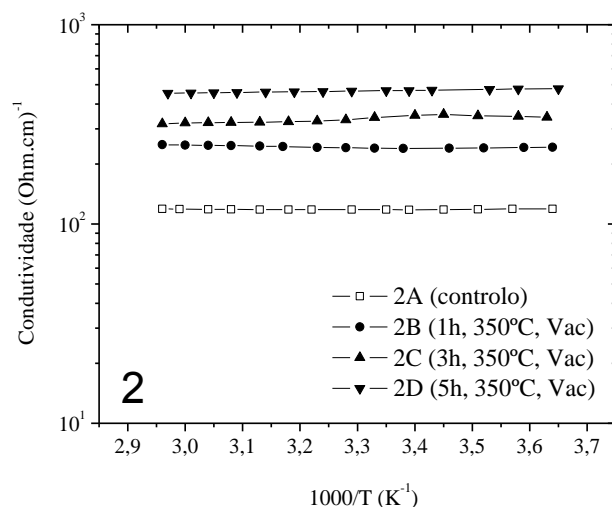


Figura 6.4 – Condutividade em função da temperatura para o InO_x submetidos a diferentes condições de recozimento - LOTE 2.

Como foi referido, é a concentração de oxigénio da atmosfera envolvente a responsável pela adsorção ou libertação de oxigénio no filme. Verificado que a condução eléctrica varia conforme a atmosfera envolvente a 350 °C, seria de esperar que variasse também à temperatura ambiente. Uma vez que estes fenómenos (de difusão de oxigénio) são activados exponencialmente pela temperatura, qualquer variação à temperatura ambiente será de certeza muito mais lenta. A figura 6.5 foi obtida utilizando o lote #2 das amostras de InO_x recozidas.

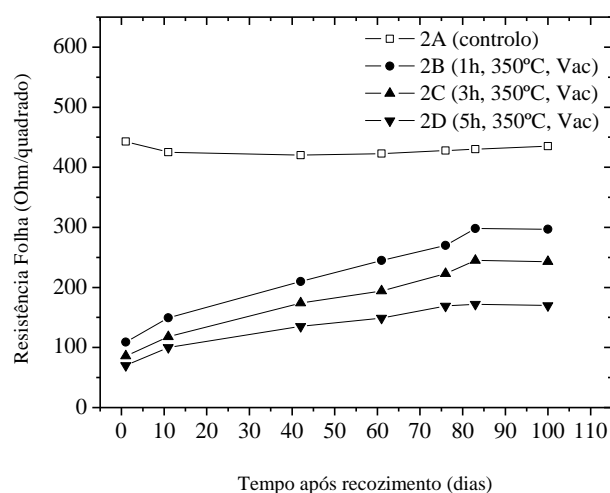


Figura 6.5 – Variação da resistência folha com o tempo para filmes de InO_x submetidos a diferentes condições de recozimento - LOTE 2.

O gráfico da figura 6.5 traduz o aumento da resistência folha em amostras recozidas de InO_x ao longo do tempo e à temperatura ambiente. É interessante reparar que a resistência folha aumentou apenas nas amostras recozidas (em vácuo), onde ocorreu uma redução do material. Com o oxigénio disponível presente na atmosfera, os filmes vão extinguindo as lacunas lentamente ao longo do tempo, aumentando o valor da resistência. Na realidade, este fenómeno não é mais do que uma oxidação do material com o passar do tempo, fenómeno que está presente em todos os materiais.

6.2.2 - Optimização das Condições Experimentais de Deposição

6.2.2.1 - Potência de RF e Diferencial de Evaporação

No quadro 6.2 apresenta-se o conjunto de condições experimentais de deposição *standard* para a obtenção de filmes finos de InO_x condutores pela técnica RF-PERTE.

Quadro 6.2 – Conjunto de condições de deposição de filmes de InO_x #1.

Substrato:	VJ + AF45
Material:	Índio Puro
Pressão Inicial (mbar):	1×10^{-5}
Pressão O_2 (mbar):	$6,0 \times 10^{-4}$
Diferencial de Evaporação	$1,8 \times 10^{-4}$
Potência de RF (W):	50
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$):	Ambiente
Tempo de Depósito (min):	15

É de salientar que o diferencial de evaporação traduz de certa forma a taxa de evaporação. Ou seja: o material evaporado vai reagir com o gás presente na câmara e consequentemente depositar-se no substrato. Como tal, a pressão irá descer proporcionalmente ao consumo do gás ionizado, que é neste caso o oxigénio. Os gráficos das figuras 6.6 e 6.7 foram obtidos a partir dos filmes fabricados de acordo com a receita apresentada anteriormente.

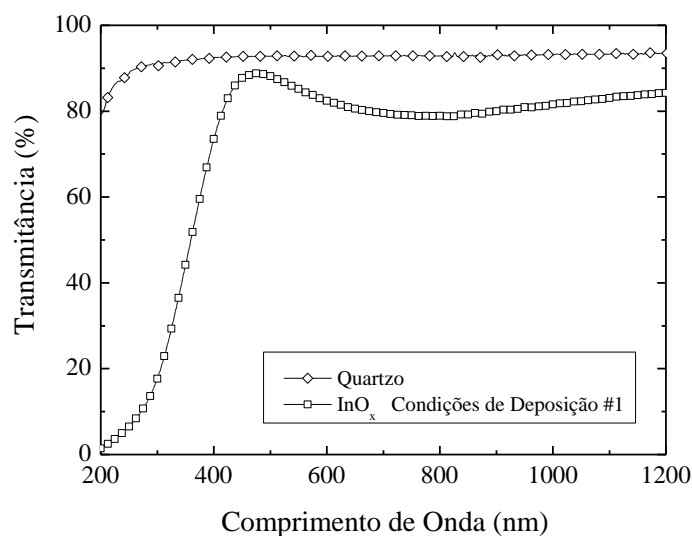


Figura 6.6 – Espectro de Transmissão para o InO_x (#1).

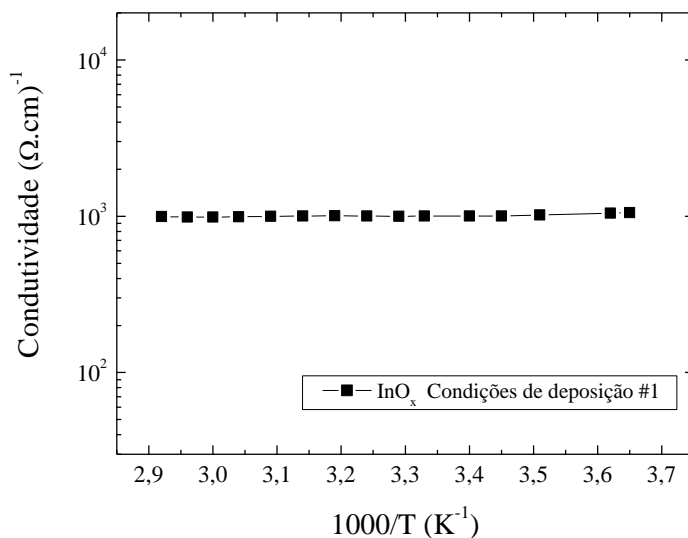


Figura 6.7 – Condutividade em função da temperatura para filmes de InO_x (#1).

No quadro 6.3 apresentam-se as condições experimentais de deposição #2 para filmes de InO_x para a aplicação em TFT's e em tubos capilares, desenvolvida pelo Prof. Guilherme Lavareda.

Quadro 6.3 – Conjunto de condições de deposição de filmes de InO_x (#2).

Substrato:	VJ + AF45
Material:	In Puro
Pressão Inicial (mbar):	1×10^{-5}
Pressão O_2 (mbar):	$8,8 \times 10^{-4}$
Diferencial de Evaporação	$4,0 \times 10^{-4}$
Potência de RF (W):	150
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$):	Ambiente
Tempo de Depósito (min):	15

Com a utilização de 150W de potência RF, conseguem-se taxas de evaporação muito superiores sem que o filme escureça. Repare-se que o diferencial de evaporação é nestas condições experimentais de $4,0 \times 10^{-4}$ mbar (ao contrário do #1 que se situava nos $1,8 \times 10^{-4}$ mbar). Para a mesma concentração de oxigénio na câmara, o aumento da potência de RF, de 50 para 150 W traduz-se num maior “poder” de oxidação do plasma, provavelmente porque teremos mais átomos ionizado. As propriedades obtidas com estas condições experimentais são equivalentes de um ponto de vista óptico, mas superiores no que toca a valores de condutividade. É de salientar que a espessura dos filmes variou da receita #1 para a #2. Esta última dá origem a filmes com cerca de $1400 \sim 1500 \text{ \AA}$ enquanto que a primeira cerca de 1100 \AA . Embora os valores da condutividade não se tenham alterado de uma forma drástica, julgo que o aumento é bastante significativo. Com a utilização do conjunto de condições experimentais #2, a condutividade passou de $\sigma_{25^{\circ}\text{C}} = 1050$ para $\sigma_{25^{\circ}\text{C}} = 1700 (\Omega.\text{cm})^{-1}$ conforme a figura 6.8.

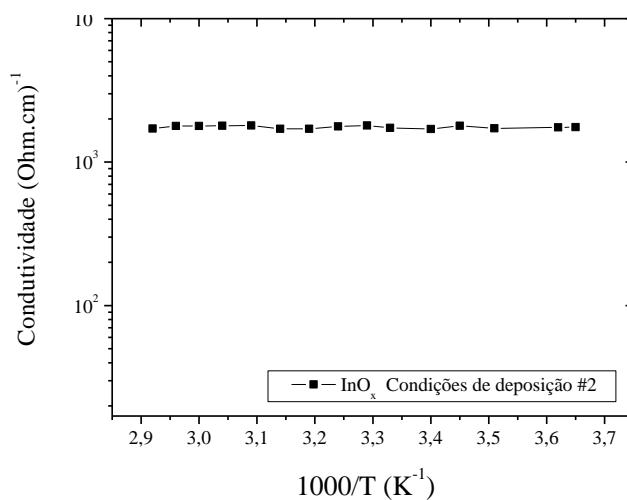


Figura 6.8 – Condutividade em função da temperatura para filmes de InO_x (#2).

Uma vez que a transmitância não se alterou, optou-se por não apresentar o gráfico correspondente já que seria uma repetição.

6.2.2.2 - Influência do Substrato

Um dos factores muito importantes e até aqui não mencionado ainda é o tipo de substrato utilizado. Foram utilizados quatro substratos diferentes de modo a verificar qual a influência que têm nas propriedades optoelectrónicas dos filmes finos de InO_x. Os substratos em estudo foram: PET, AF45, VJ e c-Si. As figuras 6.9 e 6.10 traduzem a influência que os diferentes substratos provocaram no valor da transmitância e da condutividade dos filmes.

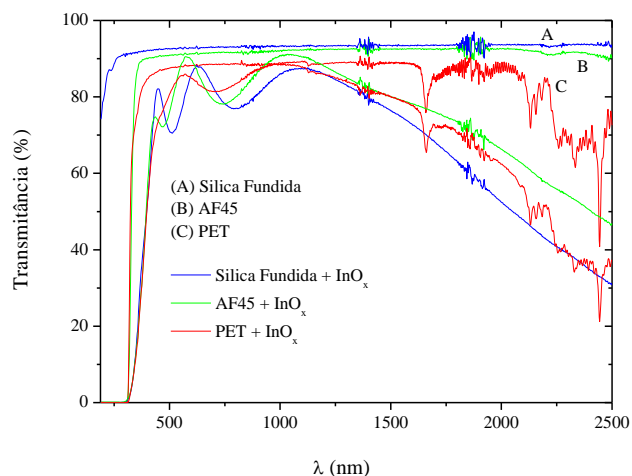


Figura 6.9 – Espectro de transmitância para o InO_x sobre os diferentes substratos.

Uma vez que o filmes depositado sobre VJ tem um valor igual ao depositado sobre AF45, optou-se por não apresentar linhas sobrepostas. O filme de InO_x depositado sobre o c-Si apresenta um problema neste capítulo, já que o c-Si influenciará o resultado da medida pelo facto de ser um semiconductor ao contrário de isolante como os restantes substratos. No que toca aos resultados, repare-se como para o mesmo depósito, a condutividade é cerca de uma ordem de grandeza superior para o AF45 em relação ao PET.

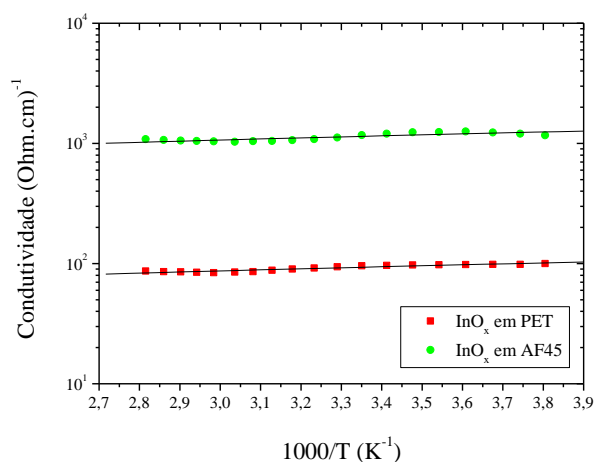


Figura 6.10 – Condutividade em função da temperatura para o InO_x sobre AF45 e PET.

Quanto à transmitância, o resultado obtido evidencia que o tipo de substrato tem uma influencia não muito significativa no que toca às propriedades ópticas do material. Existe uma diminuição

muito ligeira nos filmes depositados sobre PET e sobre AF45. Uma vez concluídas as propriedades optoelectrónicas, recorreu-se a imagens de SEM para tentar relacionar a morfologia dos filmes com as propriedades físicas obtidas.

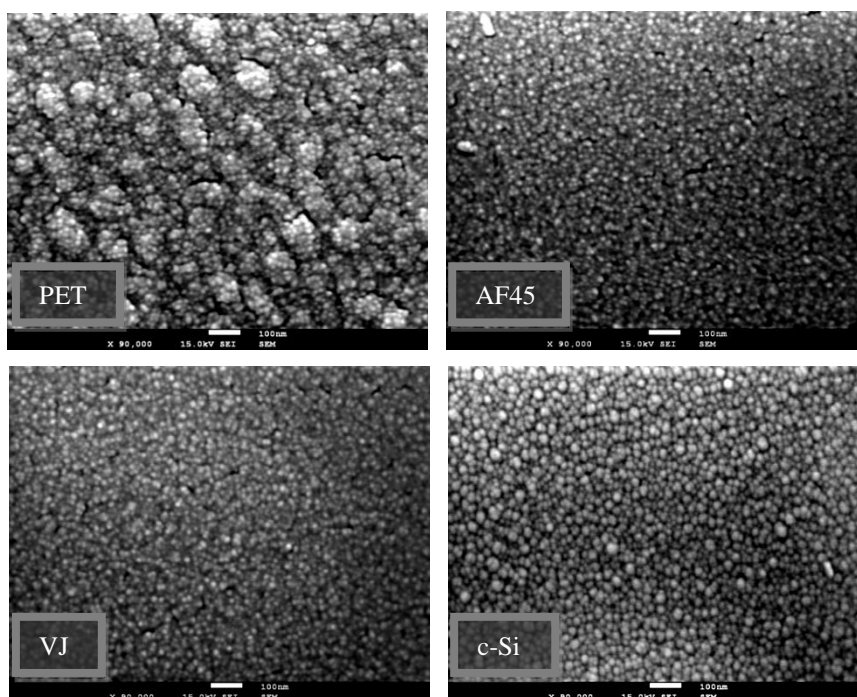


Figura 6.11 – Imagens de SEM dos vários filmes de InO_x sobre diferentes substratos.

Uma vez que o material foi depositado num só processo, as diferenças na morfologia dos filmes obtidos são atribuídas apenas ao diferente tipo de substrato. Através das imagens de SEM (figura 6.11) consegue-se visualizar várias morfologias diferentes. Sem uma análise quantificada pode-se apenas afirmar que os filmes depositados sobre PET têm uma dispersão homogénea de aglomerados de grãos ao passo que nos restantes substratos não se verificam aglomerados de material. É possível que estes aglomerados sejam induzidos devido à maior rugosidade superficial do substrato polimérico de PET.

6.2.3 – Depósito de filmes finos de InO_x em Micro-Capilares de vidro

O objectivo foi averiguar a possibilidade para se depositar filmes de InO_x com valores de resistividade muito baixos em microtubos de vidro com um diâmetro interno que ronda os $200\mu\text{m}$. O intuito deste trabalho é a visualização, monitorização e descrição do movimento e do comportamento mecânico de bolhas de ar nos microtubos já mencionados. Para tal, foi sugerido que se efectuassem dois depósitos (um de cada lado dos tubos) devido à natureza direccionada das evaporações térmicas. Uma vez depositados, os filmes condutores têm como objectivo aquecer os microtubos por efeito de Joule vaporizando o líquido no interior e criando as necessárias bolhas de vapor. Os microtubos são posteriormente montados num circuito hidráulico onde se consegue controlar com muita precisão o caudal de água que atravessa o tubo a cada instante. A este sistema é acrescentado um microscópio específico onde está acoplada uma câmara de filmar digital capaz de gravar a 3000 FPS, velocidade necessária para captar pelo menos 2 *frames* adjacentes contendo bolhas (ver figura 6.12) quando os tubos são visualizados ao microscópio. A análise do comportamento das bolhas nos microtubos é efectuada com base na diferença de posição (das bolhas de vapor) nas várias *frames* capturadas.

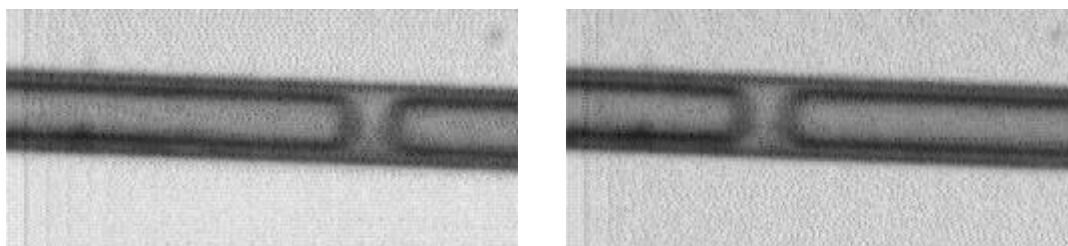


Figura 6.12 – 2 *frames* (com 5 de intervalo) ilustrando a posição relativa da bolha de vapor

Uma vez que o estudo depende directamente da observação do interior dos microtubos, a transparência do filme é um factor crítico a considerar. Além disso, a resistência dos próprios filmes tem que ser baixa de modo a que se atinja um valor perto dos $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ sem aplicar uma diferença de potencial de centenas de volts. Uma das primeiras dificuldades de carácter prático esteve relacionada com a montagem dos tubos no porta-substratos, devido essencialmente às pequenas dimensões dos mesmos. O diâmetro é de tal modo diminuto (ver figura 6.13) que os tubos (com um comprimento aproximado de 10 cm) apresentam uma flexibilidade impressionante, factor que contribuiu para que não se partissem durante as várias etapas de manuseamento necessárias à conclusão do trabalho.

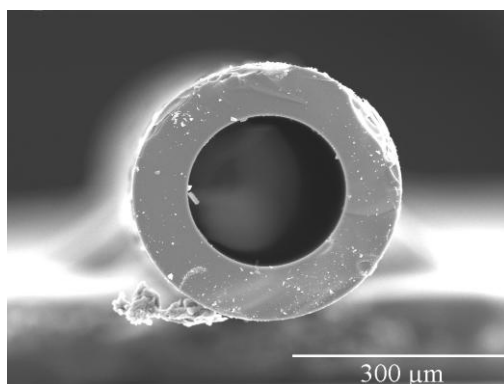


Figura 6.13 – Imagem de SEM obtida num dos tubos de secção circular.

Sabendo que a morfologia dos microtubos não é a mais aconselhada para efectuar uma caracterização (e antecipando-se problemas nesse capítulo), foi adicionado um vidro normal com $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$ (amostra de controlo) de modo a facilitar quer as medidas ópticas quer as eléctricas. Na parte final da cooperação, foram depositados filmes de finos de InO_x (com as mesmas características dos depósitos dos capilares) em lamelas de vidro. Esta etapa da cooperação foi sem dúvida mais acessível já que não se teve dificuldades de ordem prática durante a preparação das amostras. Aliás, estas amostras podem ser depositadas na mesma “run” servindo como vidro de controlo.

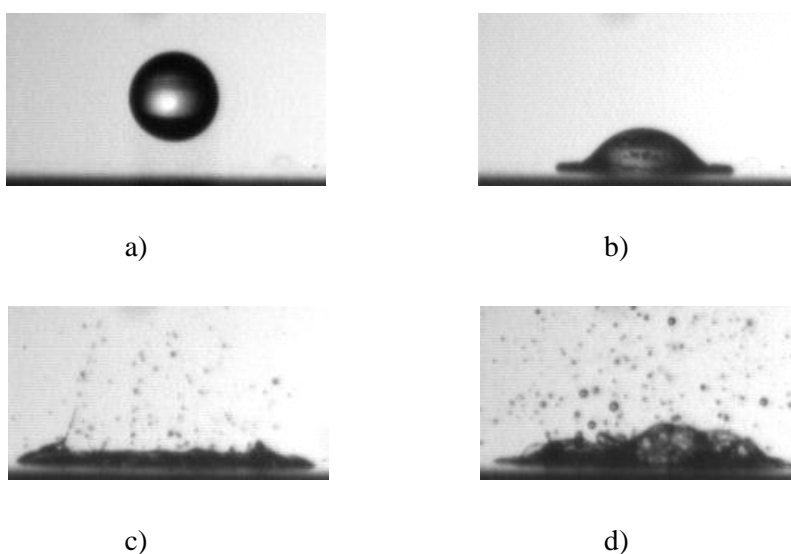


Figura 6.14 – Bolha de água em ebulição após contacto com a lamela a elevadas temperaturas (200°C).

A imagem 6.14 representa o comportamento de uma bolha de água antes e após o contacto com a lamela onde foi depositado o filme de InO_x . As imagens a) e b) evidenciam o comportamento antes e durante o contacto, enquanto que as c) e d) evidenciam a evaporação da bolha de água.

6.2.3.1 - Procedimento Experimental e Resultados

A preparação dos tubos capilares para o depósito do óxido de índio foi talvez a tarefa, que de um ponto de vista experimental, foi mais difícil. A dimensão muito diminuta dos capilares tornou o seu manuseamento moroso e preciso. Como foi referido anteriormente, foi a flexibilidade dos próprios tubos que evitou que se partissem durante a montagem. A figura 6.15 ilustra como se procedeu para fixar os tubos ao porta amostras.

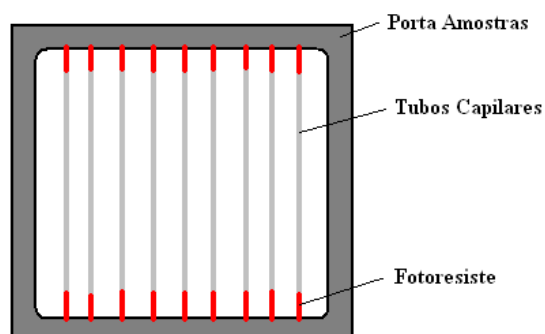


Figura 6.15 – Porta amostras com os capilares prontos para depositar InO_x .

A aplicação de fotoreviste nas extremidades dos tubos capilares tem duas finalidades: a primeira, é fazer um *lift-off* do filme nas extremidades; a segunda, servir de camada intermédia entre o porta amostras e a fita-cola que se utilizou para fixar os tubos. Depois dos depósitos, com a aplicação de acetona quer a fita-cola quer o fotoreviste dissolvem-se soltando os tubos sem os forçar. Prepararam-se quatro lotes de tubos capilares. Nos primeiros dois lotes fizeram-se dois depósitos (um de cada lado), no terceiro e quarto lote quatro depósitos (dois de cada lado). Os vários depósitos serviram para compensar a dificuldade que se teve em cobrir uniformemente a superfície dos tubos com óxido de índio dadas as dimensões reduzidas dos

mesmos. Nos dois primeiros lotes foi depositado óxido de índio com o conjunto de condições experimentais #1, enquanto que nos últimos utilizou-se o conjunto mais recente, o #2. De referir que nos três primeiros lotes recorreu-se também a recozimentos em vácuo, a 350 °C durante 5 horas. O aspecto do vidro de controlo (2,5×2,5 cm²) serviu para fazer a análise qualitativa da transmitância, não tendo sido quantificada nenhuma propriedade óptica do filme depositado nos tubos. Já a caracterização eléctrica foi quantificada, mas apenas medindo a resistência eléctrica total do tubo (8 cm de comprimento, aproximadamente). Durante os vários depósitos monitorizou-se apenas o valor da resistência folha, que variou (para os dois últimos lotes) entre 16 e 35 Ω/\square para filmes com sensivelmente 1400 Å. O quadro 6.4 mostra a evolução nos valores de resistência eléctrica nos vários lotes de tubos capilares.

Quadro 6.4 – Resistência eléctrica (entre extremidades) para os vários lotes de capilares.

Identificação/Referência	Número de Capilares	Resistência
Lote #1	18	> 100 k Ω
Lote #2	15	\approx 25 k Ω
Lote #3	12	\approx 22 k Ω
Lote #4	16	\approx 2,5 k Ω

A figura 6.16 relaciona a temperatura com a tensão aplicada, nos vários lotes de depósitos.

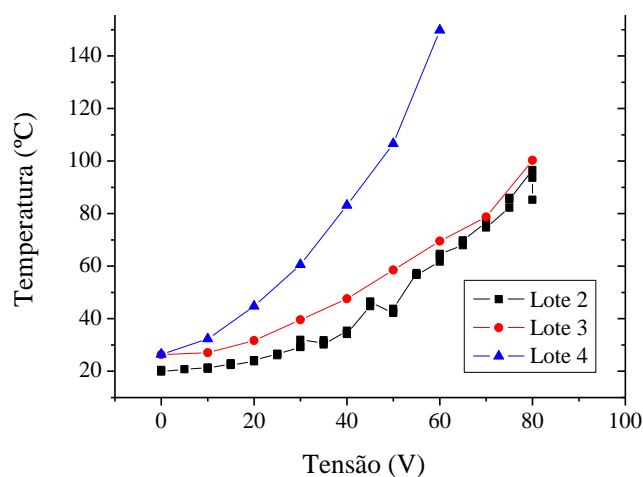


Figura 6.16 – Relação entre a temperatura e a tensão aplicada para os vários lotes de depósitos.

O intuito dos depósitos em lamelas é fazer com que se consiga vaporizar um líquido na superfície da lamela enquanto se observa o comportamento do fluído em perfil ou por debaixo da lamela (daí a utilização de TCO's). Do ponto de vista da preparação das amostras e da consequente evaporação esta cooperação é bem mais simples que a anterior, onde a geometria dos substratos é peculiar. O conjunto de condições experimentais utilizado foi o #2 (um só depósito) tendo obtido um filme com 1400 Å de espessura e resistência folha de 20 Ω/\square . A diferença em termos de geometria de substratos (área, propriamente dito) é tanta, que um filme fino de InO_x depositado na lamela é suficiente para atingir 320 °C com a aplicação de uma diferença de potencial de 50 V nas extremidades.

7 - ÓXIDO DE COBRE (Cu_2O , CuO e CuO_x)

7.1 – Introdução

Quando oxidado, o cobre pode dar origem a dois óxidos diferentes: o Cu_2O (óxido de cobre (I)) e o CuO (óxido de cobre (II)). Ambos os óxidos podem ser obtidos a partir da oxidação de cobre puro, se bem que o Cu_2O existe com abundância na natureza sob a forma de *cuprite*.

Estes óxidos não são solúveis nem em água nem em solventes orgânicos, mas sim em ácidos minerais, como por exemplo, o ácido sulfúrico ou o ácido nítrico. O Cu_2O tem um ponto de fusão de 1235 °C enquanto que o CuO de 1200 °C. Quanto ao aspecto, o óxido de cobre (I) é um sólido com uma coloração predominantemente vermelha ou por vezes acastanhada ao invés do óxido de cobre (II) que se apresenta completamente preto (figura 7.1). O hiato energético do Cu_2O é de cerca de 2,0 eV enquanto que o do CuO é inferior, rondando os 1,2 eV [33].

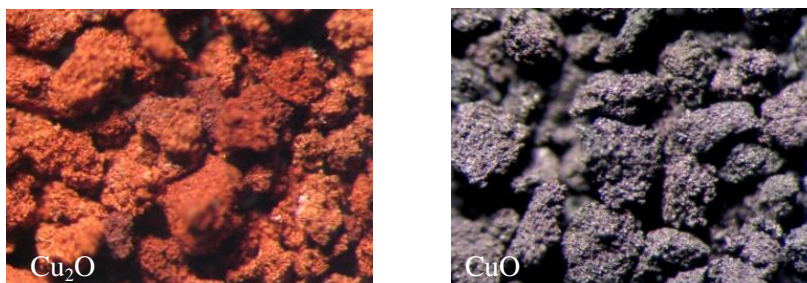


Figura 7.1 – Aspecto do óxido de cobre (I) e (II).

À semelhança dos óxidos abordados anteriormente, existem várias técnicas para a preparação de óxidos de cobre do tipo-p: evaporação térmica reactiva [34], oxidação de filmes finos de cobre metálico [35] e RF ou DC *sputtering* [36] para mencionar apenas algumas. Um fenómeno interessante acerca dos óxidos de cobre está relacionado com o número de ligas ou de materiais dopantes que já foram estudados em conjunto com o óxidos de cobre. A condução do tipo-p parece estar intrínsecamente ligada ao elemento cobre, quer esteja este ligado a enxofre (S), a oxigénio (O), a índio (In), a selénio (Se), a alumínio (Al) ou a misturas entre eles [37].

7.2 - Procedimento Experimental e Resultados

Os primeiros depósitos de óxido de cobre foram efectuados segundo as condições experimentais para a deposição de InO_x já aperfeiçoada para o sistema RF-PERTE. Gradualmente foram modificando-se certos parâmetros de modo a aproximar os resultados obtidos com os dados da bibliografia. Começou-se por tentar modificar o nível de oxidação obtido, já que o que se pretendia eram filmes semicondutores do tipo-p, com mecanismos de condução bem diferentes dos do óxido de índio. Assim, o aspecto dos filmes imediatamente depois de depositados serviu para analisar qualitativamente o nível de oxidação obtido comparando com o aspecto dos filmes depois de efectuado um recozimento na presença de oxigénio. Também foi possível identificar depósitos onde o filme obtido é nitidamente metálico (com uma cor e tonalidade iguais à do cobre metálico e aspecto espelhado) apresentando por isso valores de condutividade típicos dos metais. A primeira fase deste trabalho engloba os 25 primeiros depósitos de CuO_x , e as consequentes caracterizações eléctrica e óptica. Numa fase posterior, e atendendo à caracterização efectuada no lote inicial houve necessidade de alterar alguns parâmetros experimentais. De acordo com a bibliografia, o óxido de cobre tem um aspecto escuro (e sem brilho) e tem um hiato óptico aproximado a 1,2 eV. Uma caracterização eléctrica posterior confirmou a activação do material com a variação da temperatura, isto é, confirmou o carácter semicondutor do filme. A alteração principal foi a evaporação de cobre numa atmosfera muito mais rica em oxigénio, ou seja, com uma pressão parcial bastante superior (sensivelmente o dobro). Com esta alteração teve de se suprimir a dificuldade em obter material depositado, já que o livre percurso médio se alterou por completo. Assim sendo, neste novo conjunto de condições experimentais as correntes de cadinho utilizadas foram também consideravelmente superiores. O resultado foi filmes com uma coloração escura e com hiatos ópticos que se situaram entre os 1,2 e 1,5 eV. Conseguiu-se desta forma obter filmes muito semelhantes a filmes de óxido de cobre obtidos com a oxidação posterior de filmes de cobre. A grande vantagem prende-se com o facto de se ter conseguido obtê-los à temperatura ambiente e em depósitos mais curtos. Além disso o equipamento necessário foi também menor já que não se precisou de oxidar os filmes num outro sistema. Com este lote de depósitos (aproximadamente 35) conseguiu-se desenvolver um conjunto de condições de deposição à temperatura ambiente de filmes semicondutores de óxido de cobre. O passo seguinte, e talvez o mais importante, é determinar-se que tipo de portadores é responsável pela condução eléctrica neste tipo de filmes.

Existem várias técnicas para identificar se o material depositado é do tipo-n ou do tipo-p. Podemos recorrer a uma medida de efeito de *Hall*, a uma medida do efeito *Seebeck* ou podemos construir um transistor e averiguar com que sinal de tensão na *gate* é que o transistor entra em funcionamento.

Sem recorrer a nenhuma técnica de caracterização química ou estrutural, uma das poucas maneiras para averiguar o grau de oxidação obtido é a medida do hiato óptico.

O gráfico da figura 7.2 é relativo ao primeiro lote de filmes que se obteve evaporando cobre no RF-PERTE.

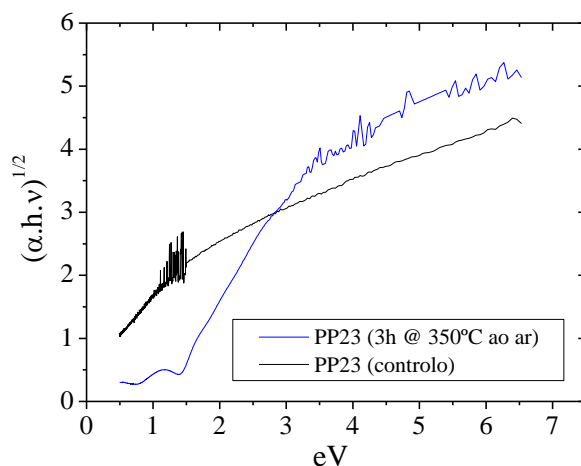


Figura 7.2 – Traçado de Tauc com o recozimento para um filme de CuO_x .

No início dos depósitos de CuO_x , o aspecto metálico dos filmes foi corroborado pelas medidas do hiato óptico. Depois do estudo dos recozimentos no InO_x , sabia-se que um recozimento ao ar iria oxidar os filmes obtidos até que se estabelecesse um equilíbrio. Julgamos que o equilíbrio se verifica apenas quando o cobre metálico tiver dado origem ao CuO , que é a fase mais oxidada do óxido de cobre.

De acordo com a regressão linear no gráfico, obtém-se 1,12 eV para o hiato óptico do filme depois de recozido, que está de acordo com o valor na bibliografia. De referir que o próprio aspecto do filme mudou completamente durante o recozimento. O filme original tinha um

aspecto metálico (espelhado) com uma cor amarela, enquanto que depois de recozido ao ar passou a ter uma coloração preta e perdeu o brilho inicial. Após observação deste fenómeno, oxidou-se cobre puro na placa térmica. Antes de continuar-se a desenvolver condições de deposição para o CuO_x , achou-se pertinente fazer uns recozimentos (ao ar e em vácuo) para perceber melhor como oxida o cobre. No entanto, antes de recozer filmes finos começou-se por oxidar cobre puro (material com que se alimenta o cadinho) para ter uma ideia mais precisa do aspecto e coloração dos vários óxidos de cobre (figura 7.3). A sequência de imagens seguinte elucida os vários estágios de oxidação.

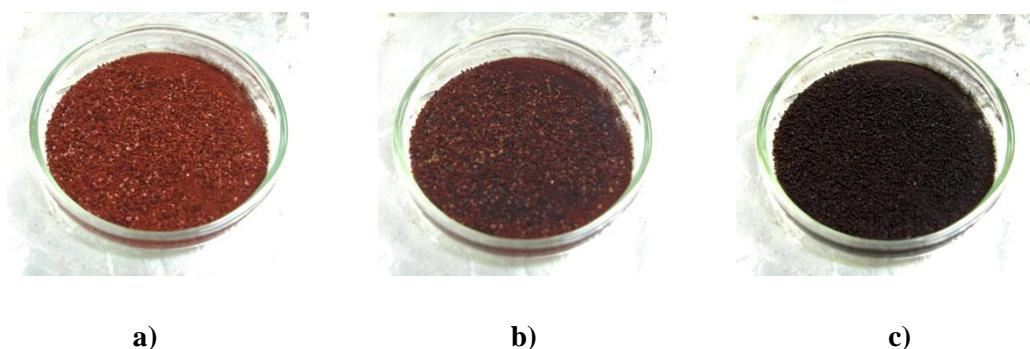


Figura 7.3 – Oxidação do cobre (350 °C), durante 5min (aprox.) ao ar.

A imagem a) é composta por cobre puro e foi obtida antes de iniciar o aquecimento da placa térmica. Na imagem seguinte a composição é muito mais rica em Cu_2O , enquanto que na c) é composta na totalidade por CuO . Esta alteração na cor do cobre foi bastante rápida, não tendo demorado mais do que 5 minutos entre a primeira e a última fotografia. Uma vez observada a oxidação do cobre numa atmosfera rica em oxigénio, concluiu-se que não compensaria recozer os filmes em vácuo. Aliás, se o mecanismo de condução nestes filmes se quer bem diferente do presente em filmes de InO_x e SnO_x , então o recozimento deverá também ser diferente. Ou seja, o que interessa neste material é que se consiga incorporar ainda mais oxigénio do que o estabelecido pelas próprias condições do depósito. Assim sendo (e depois de confirmado que os recozimentos em vácuo, pouca influência têm) deu-se mais importância aos recozimentos ao ar. O que se tentou desenvolver foram condições onde depois de recozidos, os filmes de CuO_x não exibissem nenhuma diferença nos valores de hiato óptico. A figura 7.4 exemplifica o que se acabou de descrever:

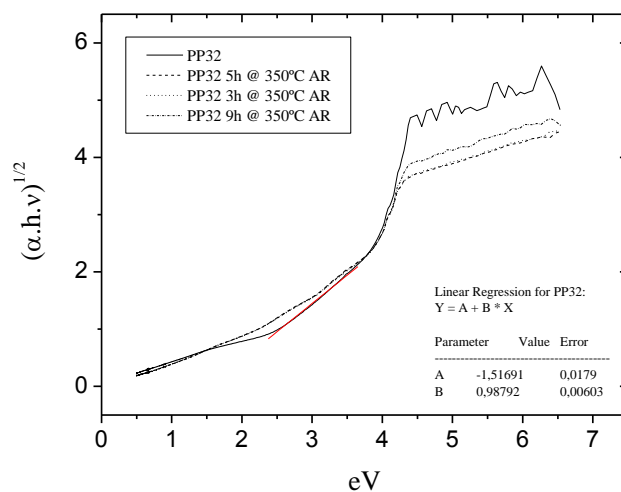


Figura 7.4 – Traçado de Tauc para o CuO_x com diferentes recozimentos.

Após uma observação atenta do gráfico da figura 29, descobrem-se realmente algumas diferenças entre as várias curvas (o hiato entre 1,2~1,6 eV). Contudo, não são tão explícitas como as da figura 7.2. Como tal, suspeita-se que já não se consegue aumentar muito mais a concentração de oxigénio no filme alterando as variáveis experimentais do sistema RF-PERTE. No entanto, uma análise da variação da condutividade em função da temperatura antes e depois dos recozimentos (figura 7.5) parece indicar que talvez só se consiga incorporar mais oxigénio através de outros processos.

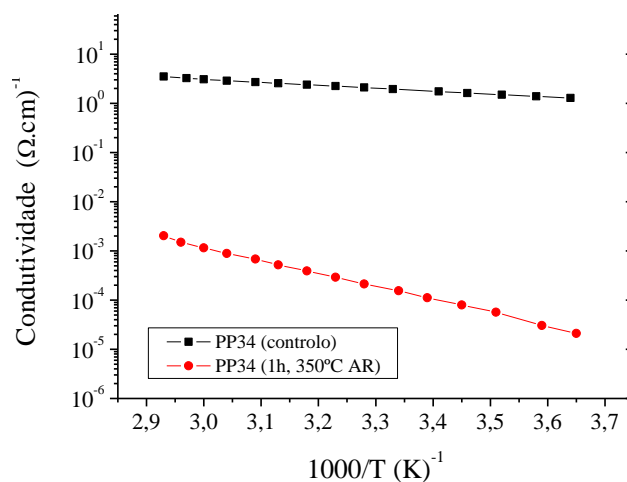


Figura 7.5 – Variação da condutividade (em função da temperatura) com o recozimento de filmes de CuO_x .

O quadro 7.1 resume as condições de deposição desenvolvidas para o óxido de cobre:

Quadro 7.1 – Condições experimentais ótimas de CuO_x .

Referências:	Restantes
Substrato:	VJ + AF45
Material:	Cobre Puro
Pressão Inicial (mbar):	1×10^{-5}
Pressão O_2 (mbar):	$8,5 \times 10^{-4}$
Diferencial de Evaporação (mbar):	$1,0 \times 10^{-4}$
Potência de RF (W):	150
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$):	Ambiente
Tempo de Depósito (min):	15

É importante relembrar que para a deposição de filmes de InO_x (condutor do tipo-n) utilizou-se um fluxo de O_2 parecido e a mesma potência RF. Repare-se que neste caso o diferencial de evaporação é sensivelmente um quarto do utilizado para o InO_x já que neste caso o que se pretendem são lacunas de cobre, e como tal uma oxidação sobre-estequiométrica. Estas condições experimentais dão origem a materiais com um hiato óptico que ronda os 1,22 ~ 1,44 eV, conforme o gráfico da figura 7.6:

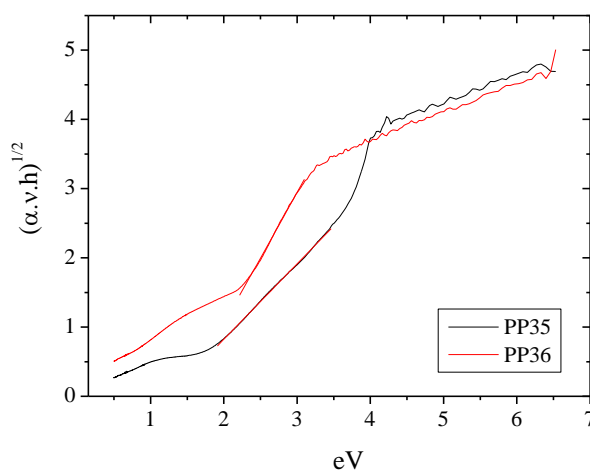


Figura 7.6 – Traçado de Tauc obtido em amostras segundo as condições de deposição ótimas de CuO_x .

Para filmes estes filmes, a transmitância é apresentada na figura 7.7:

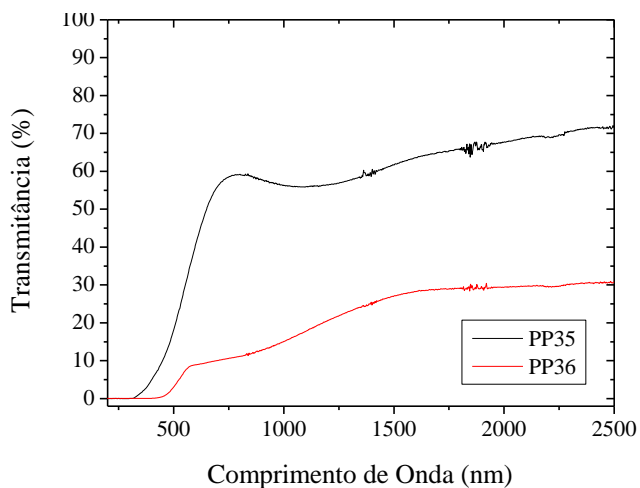


Figura 7.7 – Transmitância de filmes de CuO_x .

De um ponto de vista das propriedades eléctricas, os filmes apresentam-se significativamente resistivos ($\rho = 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$) e com uma energia de activação aproximada a 0,5 eV. Para estas condições de deposição, o comportamento da condutividade em função da temperatura é o apresentado na figura 7.8:

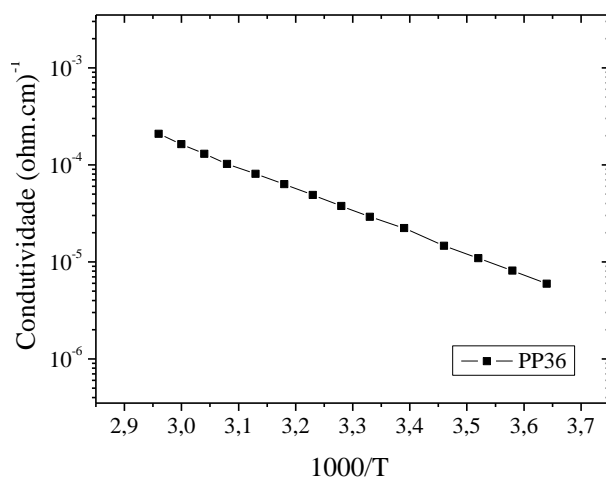


Figura 7.8 – Variação da Condutividade em função da temperatura para filmes de CuO_x .

Uma vez desenvolvidas as condições de deposição destes filmes e efectuada uma caracterização óptica e eléctrica segue-se a tentativa de averiguar o tipo de semiconductor. A determinação experimental deste parâmetro foi bastante difícil. Para tal, decidiu-se realizar medidas de efeito de Hall e fabricar um transístor de películas finas ou TFT. As medidas de efeito de Hall foram, à semelhança dos TFT's, inconclusivas no que toca à determinação do tipo de portadores nos filmes de CuO_x . Tentou-se usar outro sistema de efeito de Hall, com melhor resolução, mas infelizmente o resultado foi o mesmo. As amostras de óxido de cobre produzidas com o RF-PERTE dão origem a resultados não conclusivos numa medida de efeito de Hall. A partir de uma determinada altura concluiu-se que não é algo relacionado com as técnicas de caracterização, simplesmente o material tem os dois tipos de portador (eventualmente intrínseco), em quantidades demasiado semelhantes. Com esta suspeita, decidiu-se experimentar outro filme baseado em cobre, ainda com o intuito de depositar semicondutores do tipo-p transparentes. A escolha recaiu nas ligas de cobre-enxofre que são há muito tempo apresentadas como materiais do tipo-p, e com aplicabilidade comprovada em células solares por exemplo.

7.3 – Sulfureto de Cobre

Ao contrário do que se verificou com o óxido de cobre, as experiências iniciais com o sulfureto de cobre foram muito conclusivas. Os primeiros filmes a serem obtidos com recurso ao Cu_xS foram logo caracterizados como sendo do tipo-p, mas mais do isso foram caracterizados como sendo estáveis em função do tempo, por periodos relativamente longos. O enxofre tem a mesma valência do que o oxigénio, e há muito que é o sulfureto de cobre é referenciado como um material do tipo-p com boas propriedades eléctricas [38-42]. Não sendo um óxido metálico, o sulfureto de cobre tem um hiáto óptico com um valor relativamente baixo (cerca de 1,2 a 2,5 eV) não sendo por isso transparente. Os valores de condutividade eléctrica são de tal forma elevados que se conseguem depositar camadas extremamente finas (e por isso ainda transparentes) mantendo bons valores de condução eléctrica. De seguida serão apresentados os procedimentos experimentais e os resultados relativos aos trabalhos com o sulfureto de cobre.

7.3.1 – Procedimento Experimental e Resultados

Para a preparação de filmes de sulfureto de cobre, foi utilizado Cu_2S e enxofre em pó. Depósitos preliminares com o Cu_2S resultaram em filmes com um aspecto avermelhado e com uma resistência eléctrica elevada. Com valores de condução tão baixos como os apresentados, a técnica de determinação do tipo de portador com recurso ao efeito *Seebeck* fica de certa forma inviabilizada, sendo necessário uma medida de efeito de Hall. Os filmes depositados com uma mistura de Cu_2S e enxofre (50 % S: Cu_2S 50% wt), no cadinho do sistema de evaporação térmica simples) são completamente diferentes. O aspecto avermelhado e metálico é substituído por um aspecto esverdeado translucido sem o característico brilho metálico. Estes filmes são altamente condutores mesmo com espessuras que rondam os 70 nm, ou seja podem ser considerados condutores e não semicondutores como o caso anterior do Cu_2S estequiométrico. Uma vez que estes filmes são preparados com recurso a um sistema de evaporação térmica simples, não existem um conjunto de condições experimentais propriamente dito. Contudo, existem sim alguns cuidados que se respeitaram de modo a conseguir uma reprodutibilidade dos filmes depositados. Essencialmente, os pontos de fusão dos dois reagentes são completamente diferentes e foi por causa disso que se optou por fazer uma liga no cadinho a uma pressão muito elevada (muito perto da ambiente). A pressão elevada da camara de evaporação permite que o enxofre puro não se evapore completamente antes da fusão (ainda que parcial) do Cu_2S . Esta liga é feita com uma pressão de 10 mbar recorrendo ao aquecimento do próprio cadinho de tungsténio. O filme é obtido com a evaporação da liga a uma pressão de 10^{-5} mbar e é mantida ao mínimo, ou seja, o cadinho é mantido a uma temperatura o mais perto possível da temperatura do limiar de evaporação. Desta forma assegura-se que a taxa de crescimento do filme é muito baixa (idealmente a mais baixa possível: 0,1 - 1,3 nm/s) de modo a evitar uma evaporação preferencial de qualquer elemento. De seguida os filmes são recozidos ao ar, com o objectivo de os tornar 1) semicondutores; 2) estáveis em função do tempo; 3) mais transparentes, já que os recozimentos promovem a incorporação de oxigénio presente na atmosfera circundante. O quadro 7.2 resume os tratamentos térmicos (ao ar) a que os filmes foram sujeitos e resume também as propriedades obtidas.

Quadro 7.2 – Condições de recozimento (270 °C) e propriedades finais dos filmes de Cu_xS obtidos.

Amostra	Concentração de Portadores (cm^{-3})	Mobilidade de Hall ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Tipo de Portador	Coefficiente de Hall (C/cm^3)	Resistividade (ohm.cm)	Hiato Óptico (eV)
A	$1,6 \times 10^{22}$	1,6	-	0,009	$1,0 \times 10^{-4}$	1,48
B (255 s)	$3,0 \times 10^{21}$	1,1	Tipo-p	0,029	$1,8 \times 10^{-3}$	1,46
C (285 s)	$1,1 \times 10^{21}$	1,2	Tipo-p	0,089	$4,1 \times 10^{-3}$	1,53
D (315 s)	$4,5 \times 10^{20}$	2,2	Tipo-p	0,180	$5,8 \times 10^{-3}$	1,60
E (345 s)	$1,2 \times 10^{20}$	3,4	Tipo-p	0,270	$1,4 \times 10^{-2}$	1,27

8 - ÓXIDO DE TITÂNIO (TiO₂)

8.1 – Introdução

À semelhança dos óxidos de índio e estanho apresentados atrás, o TiO₂ é também um semiconductor do tipo-n. Além disso, é transparente nos comprimentos de onda do espectro visível tendo um hiato óptico que ronda os 3,2 eV [43-45] e tem um ponto de fusão de cerca de 1843 °C. Hoje em dia o óxido de titânio é usado em aplicações fotocatalíticas, células solares, em dispositivos electrocrómicos e em sensores de gás [43, 46-51]. Se não se tiver em conta a aplicação final, o óxido de titânio pode ser produzido de variadíssimas maneiras, como por exemplo: anodização de titânio metálico [52-56], por CVD [57] ou por pulverização catódica DC ou RF [58-61].

Neste estudo o objectivo principal é a obtenção de filmes nanoestruturados de anatase com uma morfologia adequada à sensibilização por corantes. Assim sendo, os factores experimentais que dão origem a variações na estequiometria não são os parâmetros fundamentais, como aconteceu nos estudos com os óxidos de estanho, índio e cobre, por exemplo. Para a implementação em DSCs os filmes nanoestruturados deverão contar com uma área superficial o maior possível, de modo a que possam incorporar o maior número de moléculas de corante fotosensíveis. A porosidade do material está directamente ligada ao número de moléculas de corante adsorvidas, estando esta quantidade directamente ligada ao valor da corrente de curto-circuito da célula solar. Uma vantagem do sistema de *sputtering* usado é o facto de se conseguirem filmes de óxido de titânio sob a forma de anatase à temperatura ambiente, ou melhor, sem recorrer ao aquecimento propositado do substrato.

8.2 - Procedimento Experimental e Resultados

Para a preparação de filmes de dióxido de titânio para aplicações fotovoltaicas foi utilizado um sistema de deposição por pulverização catódica reactiva DC pulsada com auxílio de campo magnético (*pulsed DC reactive magnetron sputtering*). De modo a obter TiO₂ foi introduzido argon como gás de erosão (do alvo de titânio puro) e oxigénio como gás reactivo, através de dois controladores de fluxo de massa independentes. Uma vez que o depósito ocorre na

presença de um plasma, não foram utilizados medidores de espessura. Também não foi utilizado nenhum equipamento com a finalidade de promover o aquecimento dos substratos. A maioria dos depósitos foi efectuada sobre substratos de vidro com um revestimento de óxido de estanho dopado com flúor (*Fluorine doped tin oxide*, FTO), embora para algumas aplicações específicas se tenham utilizado outro tipo de substratos. Para a caracterização óptica dos filmes de TiO_2 obtidos utilizou-se quartzo (sílica fundida) como substrato, enquanto que para a análise por difracção de Raio-X (DRX) utilizou-se como substratos lamelas de vidro de microscopia óptica. O quadro seguinte resume o conjunto de condições experimentais que dão origem a filmes com propriedades optimizadas:

Quadro 8.1 – Condições experimentais óptimas para a deposição de TiO_2 .

Fluxo de Argon (sccm)	30
Fluxo de Oxigénio (sccm)	15
Pressão do Processo (mbar)	$1,2 \times 10^{-2}$
Tipo de Plasma	Pulsado
Frequencia de Plasma (kHz)	200
Tempo Reverso (μs)	0,4
Corrente do Plasma (A)	1,10

Foram efectuadas medidas de XRD em várias amostras, e foi com base nessas medidas que se começou a estudar com mais interesse os filmes depositados com as condições experimentais em cima descritas. O difractograma da figura 8.1 é relativo a uma amostra obtida nas condições mencionadas anteriormente.

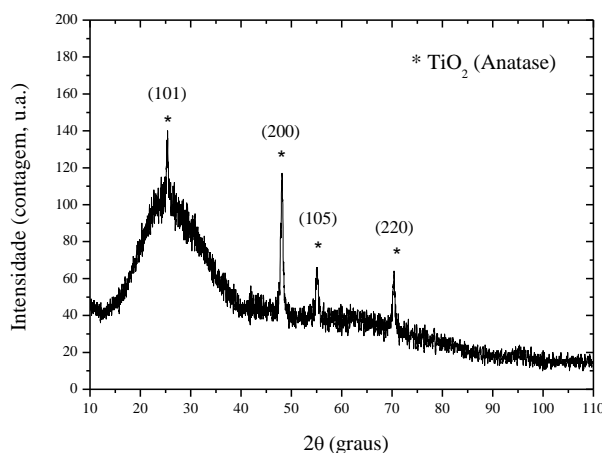


Figura 8.1 – Difractograma obtido num filme de TiO₂ recorrendo às condições experimentais óptimas.

Observando o gráfico da figura 8.1 podemos concluir que os filmes obtidos com a presente configuração do sistema de deposição por pulverização catódica gozam de um grau de cristalinidade elevado. Os picos existentes no gráfico são finos e além do mais foi interessante observar que para estas condições de deposição 100% das cristalites são anatase. Um difractograma com um aspecto semelhante (mesma largura de picos por exemplo) mas em que alguns dos picos representam outra fase ou outras fases (rutilo ou brookita, por exemplo) não tem a mesma importância. A parte esquerda do gráfico é relativa ao substrato de vidro utilizado evidenciando um carácter francamente amorfo como é expectável. De acordo com as fichas cristalográficas correspondentes ao TiO₂ é talvez necessário mencionar que a orientação preferencial da anatase está trocada. Esta observação, embora não comprovada ainda poderá estar relacionada com algum fenómeno de epitaxia durante os instantes iniciais do depósito ou eventualmente com algum parâmetro geométrico do sistema de deposição. No entanto mostrou-se que é possível depositar TiO₂ cristalino recorrendo a uma técnica de deposição física de vapores (PVD) sem aquecimento intencional dos substratos, obtendo-se ainda por cima a fase pretendida tendo em conta a integração em DSCs. Para o correcto funcionamento de uma DSC é necessário que o filme de dióxido de titânio obtido seja mesoporoso. Como já foi mencionado, utilizando as condições experimentais óptimas conseguiram-se obter filmes nanoestruturados de dióxido de titânio sob a forma de anatase. As imagens seguintes evidenciam a nanoestrutura conseguida (Figura 8.2).

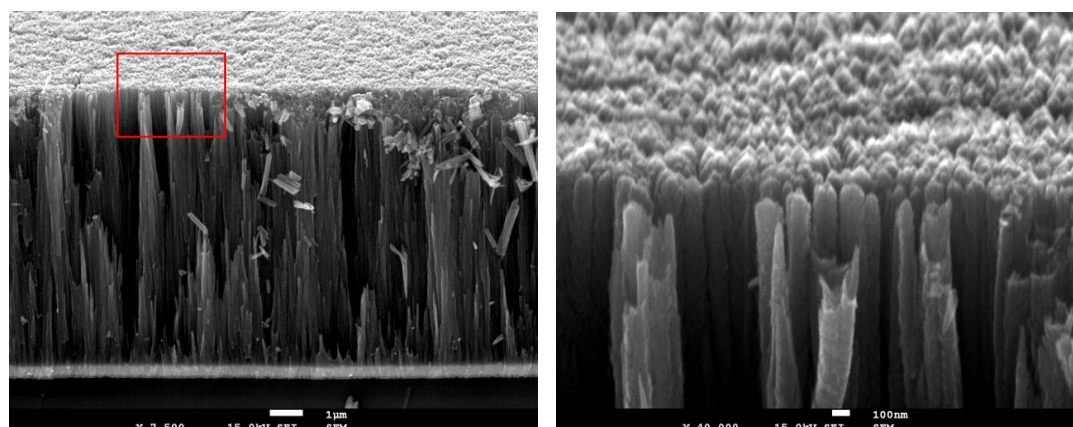


Figura 8.2 – Morfologia do filme de TiO_2 obtido por *sputtering* quando observado por SEM.

O primeiro fenómeno que gostaria de comentar prende-se com a baixa densidade e baixa compactação que este filme nanocolunar apresenta. Acerca das colunas, é importante referir que existe uma rugosidade considerável (de segunda ordem) especialmente no topo. Esta rugosidade será favorável uma vez que servirá como ponto de ancoragem preferencial das moléculas de corante fotosensível. Nanoestruturas com pormenores 1D (colunas, tubos, fios) mas com aspecto completamente liso não terão tantas zonas onde há adsorção preferencial do corante o que se pode traduzir em menos moléculas de corante adsorvido. Uma vez que são as moléculas de corante as unidades responsáveis pela conversão de energia, quanto mais moléculas estiverem presentes maior será a corrente eléctrica dos dispositivos.

Outra vantagem desta morfologia é o facto das colunas permitirem, em teoria, a utilização de um electrólito no estado sólido. Um electrólito sólido, ou melhor uma DSC de estado sólido é algo que ajudaria a resolver vários problemas. Actualmente é a utilização de um electrólito liquido que limita a durabilidade e a estabilidade eléctrica destes dispositivos. Por outro lado (e como já foi mencionado) se o objectivo for o fabrico em *roll-to-roll*, a utilização de DSCs no estado sólido é muito benéfica senão mesmo essencial. A utilização de pastas coloidais de anatase, dá origem a regiões onde um electrólito sólido não consegue chegar. As zonas em que o electrólito não está em contacto com as moléculas de corante são zonas onde não há nenhuma conversão eléctrica. Desta forma, parece que serão as nanoestruturas 1D (semelhantes à apresentada na Figura 8.2) as que vão ter mais sucesso quando se testarem por exemplo métodos PVD onde existe uma direcionalidade no depósito de HTM.

A curva j - V que se apresenta de seguida foi obtida com a melhor DSC até agora construída no decorrer do projecto. Mesmo estando afastado do actual estado da arte, julgo que esta célula já

conta com valores muito sólidos de corrente curto-circuito e de tensão de circuito aberto. Para melhorar o valor do *fill factor* terão de se otimizar partes individuais da célula, nomeadamente metalizar os contactos (vidro com FTO) com ouro. Com excepção da área activa da célula, o restante vidro com FTO poderá ser revestido com um filme muito condutor de ouro ou outro metal com o mesmo fim.

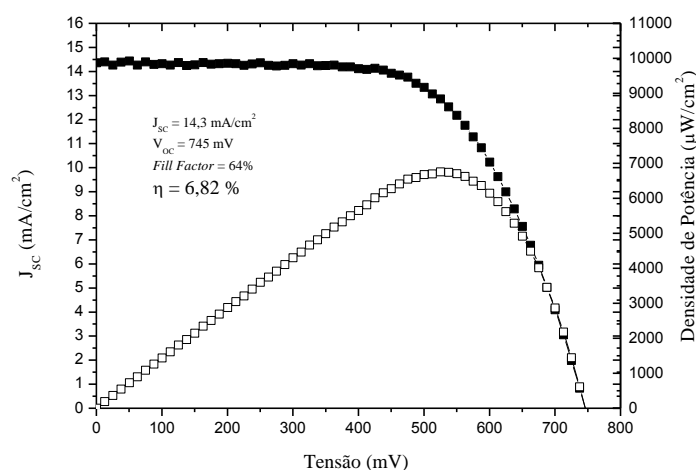


Figura 8.3 – Curva j-V para a melhor DSC construída baseada em filmes nanoestruturados de TiO_2 (solução de acetonitrilo com LiI (0,1M) e I_2 (0,05M) como electrólito, para um filme de TiO_2 de 7 μm sensibilizado com o corante N719)

O facto de se conseguir anatase sem recorrer a temperaturas elevadas tanto no decorrer do depósito como num eventual recozimento posterior, levou-nos a testar deposições de filmes de TiO_2 em substratos flexíveis poliméricos. Embora sejam mais baratos do que vidro normal, são essencialmente os processos de fabrico industrial com substratos poliméricos (*roll-to-roll*) que conseguem reduzir substancialmente o custo de fabrico de dispositivos electrónicos. As condições experimentais óptimas (descritas em cima) foram testadas utilizando como substrato flexível um polímero condutor (polietileno com um filme de óxido de índio dopado com estanho, PET/ITO), mas provaram não estar adequadas às especificações dos polímeros, nomeadamente considerando a temperatura. Assim foi necessário ajustar as condições experimentais óptimas de modo a que se consiga depositar TiO_2 sob a forma de anatase sem ultrapassar a temperatura de transição vítrea do polímero (PET, neste caso). O ajuste provou ser muito fácil e consistiu em reduzir a corrente do plasma de 1 A para 0,55 A. Com esta alteração a taxa de crescimento baixou também dos 0,10 $\mu\text{m}/\text{hora}$ para cerca de 0,06 $\mu\text{m}/\text{hora}$.

Filmes de TiO_2 nanoestruturado foram depositados com sucesso em substratos flexíveis de PET revestido de ITO, mas ainda não foi construída nenhuma DSC. Também ainda não foi efectuada nenhuma medida de carácter estrutural (pelo que a presença de anatase está ainda por confirmar), mas o filme depositado sobre PET foi sensibilizado com um corante orgânico sendo o resultado à vista desarmada igual ao conseguido recorrendo aos substratos de vidro com FTO. Além do mais, as imagens de SEM obtidas com o substrato flexível evidenciam uma nanoestrutura em tudo semelhante à obtida para os filmes depositados sobre os substratos de vidro convencionais. Na Figura 8.4 apresenta-se a imagem de SEM do filme de TiO_2 depositado sobre o PET com revestimento de ITO acima referido. Uma vez que o ITO não é tão espesso como o FTO e uma vez que não se recorreu a nenhuma metalização com ouro, a imagem obtida não é muito nítida.

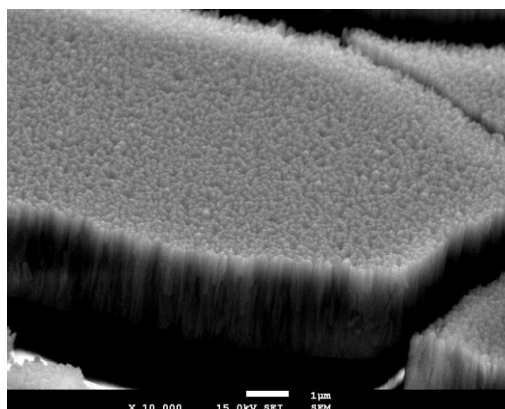


Figura 8.4 – Morfologia do filme de TiO_2 depositado sobre PET.

A primeira observação a mencionar é o facto do filme estar estalado. A utilização de um substrato flexível permite resolver muitos problemas, mas julga-se que a diferença na ductibilidade entre um cerâmico e um polímero não é comparável e poderá originar facturas no filme. Resta saber se para dispositivos com uma performance média (5-10 % de eficiência total de conversão, por exemplo) o facto do filme estar estalado é um problema eliminatório ou não. Ou será que a deposição de uma camada muito fina de um material com a ductibilidade intermédia (ouro, alumínio, por exemplo) pode ajudar à resiliência do conjunto PET – Au/Al – TiO_2

Segue-se a descrição experimental para a preparação de contra-eléctrodos com depósito de platina sobre vidro com FTO. Uma vez que a platina é um dos elementos mais complicados de evaporar (muito por causa do elevadíssimo ponto de fusão) e técnica utilizada foi a evaporação assistida por canhão de electrões. Os depósitos de platina através do sistema de canhão de electrões dão origem a filmes com uma aderência excelente, elevada pureza e além disso eliminam a necessidade de recozimento posterior.

Aliado a isto, podemos verificar que uma vez que o depósito é efectuado a uma temperatura perto da ambiente será possível (em teoria) preparar contra-eléctrodos de platina utilizando substratos flexíveis. Até ao momento ainda não foi testado, mas se for realmente possível então conseguiu-se preparar um protocolo que permite o fabrico de todas as unidades individuais necessárias ao fabrico de um DSC completamente flexível. Uma tentativa de fabrico de uma DSC completamente flexível está planeada e será posta em prática num futuro próximo.

9 - CONCLUSÕES

9.1 - Conclusões Gerais

Uma vez que esta dissertação abordou vários materiais com aplicações distintas, optou-se por fazer uma separação no que toca às conclusões. No entanto há sempre conclusões que são gerais ou comuns a todos os materiais estudados, ou às técnicas que foram utilizadas no processo.

Um dos fenómenos comuns a todos os materiais e a todos os estudos está relacionado com o aspecto final do filme obtido. Obviamente que devido às reduzidíssimas espessuras destes filmes, só se podem determinar as suas propriedades físicas recorrendo a técnicas específicas. Todas as técnicas usadas no decorrer dos vários estudos serão abordadas e serão dadas explicações mais ou menos resumidas consoante a conclusão a que se chegou. Contudo, existem sempre fenómenos que se podem concluir após observação do “aspecto” do filme depositado, mesmo sabendo que a espessura do filme é invisível à vista desarmada. Nos filmes de óxido de estanho e índio esta avaliação torna-se mais complicada devido à utilização de espessuras muito reduzidas e porque se pretende avaliar a resistividade eléctrica. Após a realização de algumas deposições consegue-se “perceber” ou “determinar” à partida e à vista desarmada que filmes darão os melhores resultados. Por exemplo, se o pretendido é um TCO então a obtenção de um filme escurecido ou com um aspecto metálico implica necessariamente que algo não correu bem, mesmo não realizando medidas mais específicas. Nos filmes de óxido de cobre, em que o valor do hiato óptico é compreendido entre 1,2 a 2,0 eV, uma avaliação do aspecto do filme já é mais conclusiva. Sabendo que os óxidos de cobre I e II têm cores diferentes (avermelhado e preto, respectivamente) também se pode concluir se se atingiu a aproximadamente a oxidação certa apenas através do aspecto do filme. O mesmo se pode dizer no que toca aos estudos realizados com o sulfureto de cobre (oxidado ou não). Aliás, no início deste estudo e tendo-se verificado a condução do tipo-p, o aspecto do filme foi tudo o que se procurou reproduzir com os recozimentos ao ar. No óxido de titânio (que é transparente à semelhança dos óxidos de índio e estanho) a característica que se procurou foi o aspecto “leitoso” do filme. Ou seja, uma vez que se pretendem filmes nanoporosos (em que os poros podem ter dimensões semelhantes aos comprimentos de onda da luz visível) o aspecto “esbranquiçado” do filme poderá dar-nos algumas pistas. Se o material é transparente, então o especto “leitoso” terá origem em

interferências ópticas nas interfaces do material, originando reflexões que tornam o filme branco.

Curioso como uma avaliação à vista desarmada pode dar-nos indicações acerca das propriedades dos filmes finos, mesmo sabendo que as suas dimensões e propriedades físicas são completamente invisíveis sem recorrer a técnicas de caracterização específicas.

Antes de começar a enunciar as técnicas propriamente ditas, gostaria apenas de referir que no que toca às propriedades físicas dos materiais podemos agrupar as técnicas de acordo com o que determinam. Assim sendo, no estudo de filmes finos usam-se normalmente técnicas que determinam propriedades ópticas, eléctricas, estruturais, químicas e morfológicas – sendo que uma qualquer propriedade terá de certeza influência numa outra, mesmo não tendo a mesma “natureza”. As técnicas de caracterização óptica a que se recorreu nestes estudos foram a espectroscopia do visível e a determinação do hiato óptico. Uma vez que os valores já foram todos apresentados, resta comentar que a sensação com que se ficou foi que (embora essenciais), as técnicas de caracterização óptica não são muito exactas na medida em que alterações ligeiras na estequiometria ou porosidade, por exemplo, não são detectadas. Se o material tiver um grau de oxidação muito semelhante (mas ainda assim, ligeiramente diferente) uma curva de transmitância não se apresentará diferente nem existirão diferenças no valor do hiato óptico. Neste âmbito, as medidas eléctricas são das mais precisas e exactas que podem existir. Aliás, pode-se concluir isto mesmo de outra maneira: em todos os estudos realizados e em todos os filmes finos depositados o valor da resistência eléctrica foi sempre diferente (mesmo em filmes depositados consecutivamente em que o pretendido é a reprodução do anterior). No óxido de índio e de estanho a caracterização eléctrica mais imediata é a medição da resistência folha. Em absolutamente todos os depósitos realizados em que se pretendiam filmes “iguais” o valor da resistência folha foi diferente (embora aproximado) evidenciando não só a precisão que as medidas eléctricas têm mas também como todos os parametros influenciam esta propriedade. No final de todos os estudos, foram as medidas eléctricas que determinaram ou não o “sucesso” do trabalho. Ainda assim, existem outras técnicas de caracterização com muito interesse, e não pela exactidão da técnica em si, mas sim pelo facto de nos dar a conhecer o verdadeiro aspecto do material. Muitas vezes fazem-se modelos que explicam como poderá ser formado o material em estudo, mas não há nada como “ver” realmente como é que a amostra é formada. Isto só é possível recorrendo à microscopia electrónica. Uma vez que os microscópios electrónicos recorrem a feixes muito finos de electrões (e não a fotões), não se pode considerar que o microscópio electrónico fotografe o filme. Ainda assim, as imagens que se obtêm, são (na

maioria das vezes) tão espectaculares como elucidativas. Sem recorrer à microscopia electrónica como poderíamos realmente saber que os filmes de óxido de titânio são compostos essencialmente por uma infinidade de nanocolunas adjacentes entre si?

Ainda no óxido de titânio, é importante referir que foram as imagens de SEM que evidenciaram a espessura dos filmes depositados, uma vez que não se dispõe de perfilómetros. O uso de medidas químicas como por exemplo o RBS ou o XPS ou estruturais como o XRD foram utilizadas com menor frequência porque (1) são muito específicas e com um funcionamento que requer muita formação e (2) são utilizadas quando as medidas eléctricas ou ópticas (e/ou os fenómenos prováveis) não são conclusivos.

Em jeito de conclusão e para que fique claro o que se pode ou não concluir acerca de cada material em estudo, enunciam-se de seguida todas as técnicas de caracterização a que se recorreu. Caracterização óptica: transmitância ou absorção em UV-VIS e determinação do hiato óptico. Eléctrica: técnica de quatro pontas, determinação da energia de activação, efeito de Hall, de Seebeck (termoeléctrico) e curvas iV . Químicas: XPS e RBS em amostras de óxido de estanho, cobre e sulfureto de cobre. Estruturais: por norma, realizam-se apenas medidas de difracção de raio-x ou XRD. Morfológicas: realização de medidas de microscopia electrónica de varrimento em todos os materiais com que se trabalhou.

No que toca à escolha e influência dos substratos, ficou demonstrado que é algo de muito significativo. Consoante o tipo de substrato escolhido, podemos ter várias alterações nas propriedades finais dos materiais, especialmente nas propriedades eléctricas. Concluiu-se que a propriedade que mais se altera com a utilização de substratos poliméricos é de facto a condutividade eléctrica, que na experiencia efectuada baixou uma ordem de grandeza, dos 1000 para os 100 (ohm.cm)⁻¹ em filmes de óxido de índio.

Em jeito de comentário final, aproveita-se para introduzir um fenómeno que se verificou em mais do que um material depositado com o auxílio do RF-PERTE: a não uniformidade dos materiais depositados. Esta não uniformidade não está relacionada com a morfologia ou com a espessura dos filmes como normalmente acontece, mas sim com as fases presentes na amostra final. Medida a quantidade absoluta de oxigénio e estanho presente nos filmes, com o auxílio de RBS, chegou-se à conclusão que o filme é sobre-estequiométrico em oxigénio. Como pode isto acontecer sabendo que o filme ainda conduz electricidade com alguma facilidade e sabendo que a condutividade advém de lacunas de oxigénio que implicam uma sub-estequiometria? Uma eventual explicação será a existência de regiões com níveis de oxidação completamente

diferentes... algumas isolantes enquanto outras francamente condutoras. Se assim for a condução eléctrica deverá realizar-se por percolação, isto é, deverá ocorrer apenas nas zonas condutoras de uma maneira relativamente aleatória. Com o passar do tempo e com a realização de estudos em materiais diferentes, chegou-se à conclusão que o fenómeno é reproduzível sendo eventualmente uma característica do sistema de deposição RF-PERTE aliado às baixas temperaturas de deposição.

9.2 - Óxido de Estanho

A conclusão mais importante que se pode tirar dos estudos realizados em óxido de estanho é que para se obter um TCO com boas propriedades necessitamos de alguma temperatura de substrato. Mesmo fazendo varrimentos extensos em vários parâmetros de deposição, não se conseguiu obter nenhum filme de SnO_x com boas propriedades a temperaturas inferiores a 140 °C. Outra conclusão que se pode tirar dos estudos efectuados é que a estequiometria tem um papel fundamental nas propriedades optoelectrónicas dos filmes finos de óxido de estanho. O acerto da estequiometria pode ser efectuado variando mais do que um parâmetro no sistema de deposição RF-PERTE. Pode-se variar a pressão parcial de oxigénio, aumentar a potência do plasma (traduzindo-se num maior poder de oxidação) ou pode-se realizar a evaporação com taxas de deposição mais baixas. Estes parâmetros influenciam directamente o nível de oxidação final do material e dessa forma influenciam o número de lacunas de oxigénio que por sua vez faz variar a resistência eléctrica do filme. Para o (sistema de evaporação térmica reactiva) RF-PERTE, a pressão parcial de oxigénio e a potência de plasma que dá origem a filmes com os melhores valores de resistência eléctrica é de $3,0 \times 10^{-2}$ mbar e 60 W. Os melhores filmes têm uma transmitância óptica no visível superior a 80% e uma condutividade à temperatura ambiente de cerca de $50 (\text{ohm.cm})^{-1}$. Mesmo não sendo comparáveis com os valores de condutividade eléctrica obtidos para os melhores filmes de InO_x , são valores que viabilizam a utilização de SnO_x em aplicações onde a condutividade eléctrica não é crucial, como por exemplo *gates* transparentes em TFTs. Claro está que o óxido de estanho tem também algumas vantagens, em que se calhar a mais interessante prende-se com a abundância de estanho comparativamente a índio, por exemplo. Outra vantagem interessante está relacionada com o preço do estanho comparativamente ao preço do índio. Para aplicações em grande escala, a substituição do índio por estanho seria muito benéfica de um ponto de vista económico.

9.3 - Óxido de Índio

O óxido de índio foi outro TCO a ser estudado. Desde o início que ficou claro que o óxido de índio dá origem a filmes finos com as melhores propriedades optoelectrónicas. Aliás, a grande maioria da bibliografia existente aponta o óxido de índio (dopado ou não) como o óxido metálico com melhores propriedades finais (condutividade à temperatura ambiente superior a $1500 \text{ (ohm.cm)}^{-1}$). Além disso, o InO_x tem a grande vantagem de poder ser depositado à temperatura ambiente, permitindo assim a realização de depósitos em substratos flexíveis poliméricos. Contudo os depósitos à temperatura ambiente têm algumas desvantagens também. Infelizmente os filmes finos de óxido de índio depositados a frio têm a particularidade de sofrerem oxidações posteriores, por vezes quando já estão aplicados em dispositivos. Este fenómeno pode ser encarado como uma limitação significativa na medida em que impossibilita os restantes passos experimentais que envolvam temperatura. A presença de uma atmosfera de oxigénio quando o filme aquece (por vezes não ultrapassando os $100 \text{ }^\circ\text{C}$) traduz-se num aumento da resistência eléctrica proporcional à extinção de lacunas de oxigénio em tempos existente no filme. Uma grande vantagem que o óxido de índio têm relativamente ao óxido de estanho e que ainda não foi abordada neste trabalho prende-se com a facilidade de remoção do material de uma maneira selectiva. Na construção de dispositivos electrónicos, é quase sempre necessário remover uma determinada parte do filme, quer seja para isolar ou para ter acesso a uma camada inferior. A remoção de filmes finos de óxido de índio faz-se recorrendo a uma solução aquosa de ácido nítrico, num processo que se designa por *wet etching*. Não querendo descrever o processo exaustivamente, apenas referir que o facto de um material não apresentar problemas no que toca à sua remoção selectiva é uma vantagem muito significativa. Empíricamente pode-se constatar que o facto dos filmes serem depositados à temperatura ambiente favorece o *etching* com a solução aquosa de ácido nítrico, embora seja possível remover o material após um depósito a quente ou após um recozimento (com um aumento no tempo ou na concentração da solução aquosa). Concluiu-se que o óxido de índio embora seja muito menos economicamente viável, consegue cumprir todos os requisitos que as aplicações mais exigentes possam apresentar. Exemplo disso foi a sua utilização como elemento de aquecimento (por efeito de Joule) nos tubos capilares de vidro. A sua condutividade é de tal modo elevada que conseguiu promover um aquecimento muito significativo mesmo estando depositado sob uma geometria muito pouco favorável. Os melhores resultados foram obtidos

para o conjunto de condições experimentais #2, originando filmes com uma transmitância a rondar os 85% e cerca de $1700 \text{ (ohm.cm)}^{-1}$ de condutividade eléctrica à temperatura ambiente.

9.4 - Óxido de Cobre

A obtenção de um material do tipo-p transparente é um desafio que ainda hoje não está completamente vencido. Não é algo relacionado com a dificuldade em realizar os depósitos mas sim em conseguir concluir alguma coisa de significativo após o final o estudo. Se a obtenção de um semicondutor do tipo-p transparente não fosse difícil só por si, faze-lo somente com a alteração do número de lacunas de oxigénio é ainda mais complicado. Actualmente o estado da arte menciona a instabilidade do tipo de condução eléctrica como algo a ultrapassar num futuro proximo. Como foi mencionado no capítulo do óxido de cobre, os únicos resultados em que se obteve um semicondutor do tipo-p foi quando se testaram os primeiros filmes de sulfureto de cobre (ou Cu_xS). O enxofre tem exactamente a mesma valência que o oxigénio, e por isso a teoria por detrás do tipo de condução é a mesma. Por outras palavras, uma deficiência em enxofre (ou oxigénio) dá origem a um semicondutor do tipo-n enquanto que uma deficiência em cobre dá origem a um semicondutor do tipo-p. De facto foi quando se oxidou um filme de sulfureto de cobre que se atingiu a condução do tipo-p pela primeira vez nos nossos estudos. Ao que parece, a oxidação de filmes de sulfureto de cobre dá origem a zonas de óxido de cobre (muito resistivo) ao mesmo tempo que promove lacunas de cobre nas regiões do sulfureto de cobre. Quanto mais se oxidarem os filmes de Cu_xS , mais resistivos ficam devido ao aumento relativo das zonas de óxido de cobre II, ao mesmo tempo que o carácter tipo-p fica mais definido nas regiões formadas por Cu_xS . Mais uma vez parece que filmes finos formados por regiões com propriedades diferentes é algo expectável quando (1) se depositam óxidos metálicos ou quando (2) se promove uma oxidação posterior ao depósito. Interpretando os resultados propriamente ditos, é de referir que não se esperavam materiais do tipo-p com valores tão elevados de condutividade eléctrica. Aliás, com a realização de medidas de condutividade em função da temperatura tornou-se claro que na realidade os filmes finos de sulfureto de cobre são condutores do tipo-p tornando-se semicondutores à medida que se oxidam. Parece que a condução do tipo-p (em filmes já oxidados de sulfureto de cobre) realiza-se por percolação (à semelhança dos de óxido de estanho e de índio) nas zonas condutoras de Cu_xS evitando as zonas eléctricamente resistivas de óxido de cobre II. Não existe uma amostra ou um conjunto de

condições experimentais que se possa considerar o mais favorável. Existe sim a possibilidade de “escolher” um determinado tipo de oxidação de acordo com a especificação que o semiconductor precisa de ter. Se para uma determinada aplicação forem necessários filmes condutores então o recozimento deverá ser breve, de modo a que se mantenham os elevados valores de condutividade. Para filmes menos condutores ou até mesmo semicondutores, o tempo de recozimento deverá ser aumentado, mantendo a temperatura de recozimento de 270 °C.

9.5 - Óxido de Titânio

Até ao início do estudo com TiO_2 , todos os depósitos foram realizados com uma determinada estequiometria em mente: nos casos dos óxidos de estanho e índio o objectivo foi a obtenção dos melhores valores de condutividade eléctrica sem uma perda apreciável na transmitância óptica dos filmes finos. No estudo seguinte, o objectivo principal passou por se obter um semiconductor do tipo-p, e como tal foi essencial determinar correctamente os parâmetros experimentais que dão origem a tais estequiometrias. No óxido de titânio o caso é completamente diferente já que o princípio de funcionamento das DSC não depende fortemente da resistencia eléctrica do TiO_2 . A propriedade que foi determinada como sendo crucial nesta tecnologia foi a área superficial que os filmes de TiO_2 podem ter. Do ponto de vista das condições experimentais e da sua influência nas propriedades finais do material, a abordagem foi completamente diferente. As condições experimentais que influenciam fortemente a estequiometria (razão entre os fluxos de gás de erosão e reactivo Ar/O_2 essencialmente) foram escolhidas de modo a estarem acima do requerido. Quer isto dizer que como o pretendido é TiO_2 estequiométrico, e não um material dopado a quantidade de oxigénio introduzido na câmara é muito superior ao necessário. Desta forma conseguiram-se efectuar varrimentos em vários parâmetros sem que o material obtido alterasse as suas proporções elementares, tendo sido apenas observadas alterações na morfologia. Estudar e obter morfologias com as propriedades finais pretendidas (quais quer que possam ser) é muito mais acessível e perceptível do que depositar materiais com estequiometrias muito específicas e precisas e que se pretendem que sejam inalteráveis ao longo do tempo. Outra conclusão que se considera particularmente importante é a vantagem que se tem em trabalhar com espessuras significativamente maiores. Os melhores resultados com DSCs foram obtidos para eléctrodos com uma espessura média que ronda os 7 – 8 μm ao contrário dos filmes de Cu_xS , por exemplo, que contavam com uma

espessura inferior a 70 nm. Mesmo controlando todos os parâmetros com cuidado e fazendo algumas previsões acerca de eventuais fenómenos ligados ao crescimento dos filmes, há sempre espaço para surpresas. O carácter cristalino dos filmes obtidos com recurso ao sistema de *sputtering* reactivo DC pulsado à temperatura ambiente é uma grande vantagem. Até à data há apenas referência a um outro grupo que teve sucesso na deposição de anatase à temperatura ambiente. Contudo, não foram realizados quaisquer estudos relativos à obtenção de eléctrodos nanoestruturados como os obtidos por nós, nem à sua integração em dispositivos. O facto de se conseguirem nanoestruturas 1D (isto é, em que 1 das direcções tem uma dimensão ordens de grandeza acima das outras duas direcções) com a fase cristalina favorável e à temperatura ambiente foi muito inspirador. Os melhores resultados com células solares sensibilizadas por corante integralmente fabricadas pelo nosso grupo rondam os 7 % de eficiência de conversão em condições A.M 1.5 G.

9.6 – Comentário Final

Se houve uma conclusão que ao longo do tempo sobressaiu foi o facto de nesta área não se poder contar apenas com um sistema de deposição. Os filmes finos gozam de espessuras tão reduzidas que é quase impossível realizar estudos sem o auxílio de outros sistemas de deposição. Sempre que se realizam medidas eléctricas, por exemplo, é necessário que existam contactos metálicos bem “ligados” ao material em estudo de modo a que os resultados sejam conclusivos. Refiro-me à existencia de sistemas secundários que possam evaporar contactos metálicos sem “ocupar” o sistema principal e essencialmente, sem o contaminar (ainda por cima, ambos os sistemas utilizados recorrem a um plasma que só torna as eventuais contaminações mais prováveis). Além disso a própria natureza do sistema ou do tipo de depósito (por exemplo, pulverização *versus* evaporação) é responsável por muitas das propriedades finais dos filmes finos, como a morfologia ou a cristalinidade. Se um sistema é muito favorável no que toca à realização de depósitos de materiais nanoestruturados, por exemplo, então será provável que tenha “dificuldades” em depositar camadas muito densas (e vice-versa, claro). Dependendo da finalidade do que se pretende realizar, devem-se escolher cuidadosamente os sistemas de deposição que melhor cumprirão os requisitos, isto é, dificilmente um só sistema de deposição será capaz de depositar com sucesso todos os materiais que compõe um dispositivo electrónico.

10 - BIBLIOGRAFIA

1 – Perspectiva Histórica

- [1] Milton Ohring, *“The Materials Science of Thin Films”*, Academic Press (2002)
- [2] H.L. Hartnagel, A.L. Dawar, A.K. Jain, C. Jagadish, *“Semiconducting Transparent Thin Films”*, Institute of Physics Publishing (1995)

2 – Introdução aos Filmes Finos

- [3] Leon. I. Maissel, Reinhard Glang, *“Handbook of Thin Film Technology”* McGraw-Hill, New York (1970)

3 – Técnicas de Deposição

- [4] Moutinho, A.M.C., Silva, M.E.F. e Cunha, M. Aurea – *“Tecnologia de Vácuo”*, Univ. Nova de Lisboa (1981)
- [5] Tese de Doutoramento de Carlos Nunes de Carvalho, FCT-UNL (1995)

4 – Filmes Finos de Óxidos Metálicos

- [6] C. A. Papadopoulos, D.S. Vlado, J.N. Avaritsiotis, **Sensors and Actuators B, 32 (1996) 61-69**
- [7] J.R. Brown, P.W. Haycock, L.M. Smith, A.C. Jones and E.W. Williams, **Sensors and Actuators B, 63 (2000) 109-114**

- [8] Y. Gurbuz, W.P. Kang, J.L. Davidson, D.V. Kerns, **Sensors and Actuators B**, **49** (1998) 115-120
- [9] K.K. Makhija, A. Ray, R.M. Patel, U.B. Trivedi and H.N. Kapse, **Bull. Mater. Sci.**, **Vol. 28, 1** (2005)
- [10] H. Yamaura, K. Moriya, N. Miura and N. Yamazoe, **Sensors and Actuators B: Chemical**, **65, 1-3** (2000) 39-41
- [11] G. Lavareda, C. Nunes de Carvalho, E. Fortunato, A.R. Ramos, E. Alves, O. Conde and A. Amaral, **Journal of Non-Crystalline Solids**, **352, 23-25** (2006) 2311-2314
- [12] P. Barquinha, A. Pimentel, A. Marques, L. Pereira, R. Martins and E. Fortunato, **Journal of Non-Crystalline Solids**, **352, 9-20** (2006) 1749-1752
- [13] Y. Vygranenko, K. Wang and A. Nathan, **Appl. Phys. Lett.** **91, 26**, 263508-263508-3 (2007)
- [14] S. I. BoiadjeV, G. H. Dobrikov, M.M.M. Rassvska, **Thin Solid Films**, **515** (2007) 8465-8468
- [15] I.S. Mulla, H.S. Soni, V.J. Rao, A.P.B. Sinha, **Journal of Material Science** **21** (1986) 1280-1288
- [16] A. Fujishima, T.N. Rao and D.A. Tryk, **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, **1, 1** (2000) 1-21
- [17] C. Su, B.-Y. Hong and C.-M. Tseng, **Catalysis Today**, **Vol.96, 3** (2004) 119-126

- [18] A. E. de Souza, S. H. Monteiro, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, **Journal Of Materials Science: Materials in Electronics** **8** (1997) 265 - 270
- [19] Mirac Alaf, Mehmet Oguz Guler, Deniz Gultekin, Mehmet Uysal, Ahmet Alp, Hatem Akbulut, **Vacuum** **83** (2009) 292–301
- [20] P.S. Patil, R.K. Kawara, T. Sethb, D.P. Amalnerkarb, P.S. Chigarea, **Ceramics International** **29** (2003) 725–734
- [21] K. S. Shamala, L. C. S. Murthy, and K. Narasimha Rao, **Bull. Mater. Sci., Vol. 27, No. 3, June 2004, pp. 295–301**
- [22] J. Valente, G. Lavareda, O. Conde, P. Parreira, A. Amaral and C. Nunes de Carvalho, **Surf. Coat. Technol.** **202** (16), 3893–3896 (2008)
- [23] Zhihong Jin, Huan-Jun Zhou, Zhang-Li Jin, Robert F. Savinell, Chung-Chiun Liu, **Sensors and Actuators B**, **52**, (1998), 188–194
- [24] Seung-Chul Lee, Jae-Ho Lee, Tae-Sung Oh and Young-Hwan Kim, **Solar Energy Materials and Solar Cells**, **75**, 3-4, (2003), 481-487
- [25] E. Leja, T. Pisarkiewicz, and A. Kolodziej, **Thin Solid Films** **67**, 45 (1980)
- [26] R. Pommier, C. Gril, and J. Maruchhi, **Thin Solid Films** **77**, 91 (1981)

6 – Óxido de Índio

- [27] P. Parreira, G. Lavareda, J. Valente, F.T. Nunes, A. Amaral and C. Nunes de Carvalho, **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, Vol. 9, 1-4, (2009)
- [28] C. Nunes de Carvalho, G. Lavareda, P. Parreira, J. Valente, A. Amaral and A.M. Botelho do Rego, **Journal of Non-Crystalline Solids** **345** (2008) 1643-1647
- [29] H. Bisht, H.T. Eun, A. Mehrtens, M.A. Aegerter, **Thin Solid Films** (1999) 109 – 114
- [30] G. Golan, A. Axelevitch, B. Gorenstein, A. Peled, **Applied Surface Science**, **253** (2007) 6608-6611

[31] R. B. H. Tahar, T. Ban, Y. Ohya, Y. Takahashi, **J. Appl. Phys**, **865** (1997)

[32] M. Girtan, G. Folcher, **Surface and Coatings**, **172** (2003) 242-250

7 – Óxido de Cobre

[33] G. Papadimitropoulos, N. Vourdas, V. Em. Vamvakas and D. Davazoglou, **Journal of Physics: Conference Series** **10** (2005) 182–185

[34] B. Balamurugan, B. R. Mehta, **Thin Solid Films** **396** (2001) 90–96

[35] V. Figueiredo, E. Elangovan, G. Gonçalves, P. Barquinha, L. Pereira, N. Franco, E. Alves, R. Martins, E. Fortunato, **Applied Surface Science**, **254** (2008) 3949-3954

[36] P. S. Sekara, M. A. K. M. Arachchi, A. S. Abeydeera, C. A. N. Fernando, A. S. Disanayake and R. M. G. Rajapakse, **Bull. Mater. Sci.**, **28** (2005) 483-486

[37] P. Parreira, G. Lavareda, J. Valente, F.T. Nunes, A. Amaral and C. Nunes de Carvalho, **Physica Status Solidi (a)**, **207**, No 7, 1652-1654

[38] G. Liu, T. Schulmeyer, J. Brotz, A. Klein, W. Jaegermann, **Thin Solid Films** **2003**, 431-432, 477

[39] K. D. Yuan, J. J. Wu, M. L. Lin, L. L. Zhang, F. F. Xu, L. D. Chen, F. Q. Huang, **Applied Physics Letters** **2003**, **93**, 132106

[40] Grozdanov, M. Najdoski, **Journal of Solid State Chemistry** **1995**, **114**, 469

[41] P. Parreira, G. Lavareda, J. Valente, F. T. Nunes, A. Amaral, C. Nunes de Carvalho, **Phys. Stat. Sol (a)** **2010**

[42] H. Hiramatsu, M. Orita, M. Hirano, K. Ueda and H. Hosono, **J. Applied Phys**, **91** (2002) 9177-9181

8 – Óxido de Titânio

[43] X. Chen and S. S. Mao, **Chem. Rev.** **107**, (2007), 2891–2959

- [44] C. J. Tavares, J. Vieira, L. Rebouta, G. Hungerford, P. Coutinho, V. Teixeira, J. O. Carneiro, A. J. Fernandes, **Materials Science and Engineering B** **138** (2007) 139–143
- [45] D. Mardare M. Tasca M. Delibas, G.I.Rusu, **Applied Surface Science** **156** (2000) 200–206
- [46] Y. Komem, G. Ankonina, A. Rothschild, J. S. Im and U.-J. Chung, **Phys. Scr.** **129** (2007) 157–159
- [47] P. Zhang, S. Yin, T. Sato, **Applied Catalysis B: Environmental** **89** (2009) 118–122
- [48] Y. S. Sohn, Y. R. Smith, M. Misra, V. (Ravi) Subramanian, **Applied Catalysis B: Environmental** **84** (2008) 372–378
- [49] G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, K. G. Ong C. A. Grimes, **Thin Solid Films** **496** (2006) 42–48
- [50] B. O'Regan and M. Grätzel, **Nature**, **353** (1991) 737 – 740
- [51] T. Ohsuku and T. Hirai, **Electrochimica Acta**, **27** (1982) 1263-1266
- [52] G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese and C. A. Grimes, **Nano Lett.**, (2006) **6**, 215-218
- [53] T. Stergiopoulos, A. Ghicov, V. Likodimos, D.S. Tsoukleris, J. Kunze, P. Schmuki and P. Falaras, **Nanotechnology**, (2008) **19**, 235602
- [54] Z. Liu, V. R. Subramania and M. Misra, **J. Phys. Chem. C**, (2009), **113**, 14028-14033
- [55] T. Stergiopoulos, A. Valota, V. Likodimos, T. Speliotis, D. Niarchos, P. Skeldon, G. E. Thompson and P. Falaras, **Nanotechnology**, (2009), **20**, 365601
- [56] M. Paulose, K. Shankar, O. K. Varghese, G. K. Mor and C. A. Grimes, **J. Phys. D: Appl. Phys.**, (2006), **39**, 2498-2503
- [57] J. B. Baxter and E. S. Aydil, **Appl. Phys. Lett.**, (2005), **86**, 053114-1/053114-3
- [58] J. Sicha, D. Herman, J. Musil, Z. Stryhal, J. Pavlik, **Plasma Process. Polym.**, (2007), **4**, S345-S349

- [59] M. M. Gómez, J. Lu, E. Olsson, A. Hagfeldt, C.G. Granqvist, **Sol. Energy Mater. Sol. Cells** **2000**, **64**, 385-392
- [60] M. M. Gómez, N. Beermann, J. Lu, E. Olsson, A. Hagfeldt, G. A. Niklasson, C.G. Granqvist, **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**, (2003), **76**, 37-56
- [61] M. F. Hossain, S. Biswas, T. Takahashi, Y. Kubota, A. Fujishima, **Thin Solid Films**, (2008), **516**, 7149-7154